

특2002-0009434

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G02F 1/13363

(11) 공개번호 특2002-0009434  
(43) 공개일자 2002년02월01일

(21) 출원번호	10-2001-0043645
(22) 출원일자	2001년07월20일
(30) 우선권 주장	JP-P-2000-00220538 2000년07월21일 일본(JP) JP-P-2000-00277931 2000년09월13일 일본(JP) JP-P-2000-00372741 2000년12월07일 일본(JP)
(71) 출원인	코니카가부시끼가이샤 우에마쓰 도미지
(72) 발명자	일본 도쿄도 신쥬꾸구 니시신쥬꾸1조메 26방 2고 쿠즈하라, 노리아스 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내 쿠보, 노부오 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내 우메다, 히로끼 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내 다끼야마, 노부유키 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내 야지마, 다카또시 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내 다사까, 코지 일본191-8511도쿄히노시사꾸라마찌1코니카가부시끼가이샤내
(74) 대리인	주성민, 위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 광학 보상 필름, 이를 이용한 편광판 및 액정 표시 장치

요약

본 발명은 지지체 및 광학 이방층을 포함하는 광학 보상 필름, 편광자 및 상기 광학 보상 필름을 포함하는 편광판, 및 제1 편광판, 액정 셀, 및 상기 제1 편광판 및 상기 액정 셀보다 뷰어 (viewer) 측에 설치된 제2 편광판을 포함하는 액정 표시 장치에 관한 것이다.

대표도

도2

색인어

광학 보상 필름, 편광판, 액정 표시 장치

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 대기압 플라즈마 방전 처리에 적용할 수 있는 전극에 인가하는 전압의 펄스 파형을 도시한 것.

도 2는 본 발명의 광학 보상 필름이 이용되는 배치 형태의 일례.

도 3은 본 발명의 광학 보상 필름이 이용되는 배치 형태의 일례.

도 4a, 4b 모두는 액정 패널에 삽입된 본 발명의 광학 보상 필름의 단면도.

도 5a, 5b 모두는 액정 패널에 삽입된 본 발명의 광학 보상 필름의 단면도.

도 6은 본 발명의 광학 보상 필름이 배치된 액정 표시 장치의 일례를 도시하는 개념도.  
 도 7은 본 발명의 광학 보상 필름이 배치된 액정 표시 장치의 일례를 도시하는 개념도.  
 도 8은 본 발명의 광학 보상 필름이 배치된 액정 표시 장치의 일례를 도시하는 개념도.  
 도 9는 연속 대기압 플라즈마 방전 처리 장치.

<도면의 주요 부호에 대한 설명>

- 1 편광판
- 2 편광판의 투과축
- 3 광학 보상 필름
- 4 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 굴절률이 최대인 방향
- 5 광학 보상 필름의 러빙축
- 6 액정 셀
- 21, 21' 편광자
- 22, 22' 편광자의 투과축
- 23, 23' 광학 이방층
- 24, 24' 액정성 화합물의 배향 방향
- 24a, 24b, 24c, 24d, 24e, 24f 액정성 화합물의 틸트 방향의 개념도
- 125, 25' 투명 지지체
- 26, 26' 투명 지지체의 면내에서의 최대 굴절률 방향
- 27 액정 셀
- 28 액정 셀의 상부 기판의 러빙 (틸트) 방향
- 28' 액정 셀의 하부 기판의 러빙 (틸트) 방향
- 29, 29' 광학 보상 필름
- 30 투명 수지 기판
- 31 전실
- 32 반응실
- 33, 34 전극
- 35 전원
- 36 접지
- 37 니프롤
- 38 처리 가스의 도입구
- 39 처리 가스의 배출구
- 40, 41, 42 반송롤
- L 전극간격

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광학 보상 필름, 이를 이용한 편광판 및 액정 표시 장치에 관한 것이다.

현재, 퍼스널 컴퓨터의 멀티 미디어화가 진행되어 휴대형 컴퓨터에 있어서도 컬러 표시가 일반적이 되었다. 상기 휴대형 컴퓨터에서는 STN 액정 표시 장치나 TFT 액정 표시 장치가 주로 사용되고 있다. 또한, 최근 액정 표시 장치는 대형화가 진행되어 시야각 특성의 고도의 개선이 요구되고 있다. 따라서, 종래보다 고도의 보상 성능을 갖는 광학 보상 필름 (광학 이방체라고도 함)이 요구되고 있다.

STN 액정 표시 장치는 복굴절 모드를 이용한 표시 소자이기 때문에, 액정에서 생기는 위상차에 의해 착색되어 흑백 표시나 컬러 표시가 불가능하다는 큰 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 O-STN 방식 (보상용 액정 셀을 이용한 방식)이 시도되었지만, 이 방식에서는 액정 표시 장치의 특징인 '얇고도 가볍다'라는 점에서 시대 요구와 역행하고 있었으며, 보상용 액정 셀 제조에도 높은 정밀도가 요구되며, 수율이 나쁘다는 문제가 있었다.

이러한 문제를 해결하는 방법으로서 여러가지 제안이 이루어져 예를 들면, 일본 특개소 63-149624호에는 연신 수지 필름을 이용하는 F-STN 방식이 제안되어 있고, 또한 일본 특개평 3-87720호, 일본 특개평 4-333019호에는 D-STN 방식의 보상 성능을 유지하여 그 질량과 두께를 경감할 목적으로 액정성 고분자를 비틀어지게 배향시킨 필름을 사용하여 색 보상을 행하는 방법이 제안되어 있었다. 이 액정 표시 장치의 위상차 보상판은 투광성 기판과 이 기판 상에 형성된 배향막 및 이 배향막 상에 비틀어진 배향 상태로 고정된 액정 고분자층으로 구성되어 있다.

또한, 최근에는 TFT-TN 액정 표시 장치의 시야각 보상으로서 일본 특개평 7-191217호에 개시되어 있는 바와 같이 디스코틱 액정 필름을 액정 셀 윗면과 밑면에 배치하여 액정 셀의 시야각 특성을 개선하는 시도가 행해지고 있다. 상기 TN형 액정 표시 장치용 보상 필름은 상술한 일본 특개평 3-87720호, 일본 특개평 4-333019호에 기재되어 있는 액정 표시 장치의 위상차 보상판과 마찬가지로 광학적으로 거의 등방성의 수지 필름 상에 액정성 화합물이 배향된 광학 이방층으로 구성되어 있다.

종래부터 액정 표시 장치의 시야각 확대를 위해 사용되는 광학 보상 필름으로서 하기와 같은 3종의 구성이 시도되고 있으며, 각각 유효한 방법으로서 제안되어 있다.

- (1) 상기에 기재된 음의 일축성을 갖는 화합물인 디스코틱 액정성 화합물을 지지체 상에 담지시키는 방법
- (2) 양의 광학 이방성을 갖는 네마틱형 고분자 액정성 화합물을 깊이 방향으로 액정 분자의 프리틸트각이 변화하는 하이브리드 배향을 갖게 한 것을 지지체 상에 담지시키는 방법
- (3) 양의 광학 이방성을 갖는 네마틱형 액정성 화합물을 지지체 상에 2층 구성으로 하여 각각의 층의 배향 방향을 약 90°로 함으로써 모의적으로 음의 일축성과 유사한 광학 특성을 부여시키는 방법

그러나, 상기에 기재된 각각의 구성은 하기와 같은 문제점을 갖고 있었다.

상기 (1)에 기재된 방법에서는 TN 모드의 액정 패널에 적용했을 경우, 비스듬한 방향에서 보았을 때 화면이 노랗게 착색되는 디스코틱 액정성 화합물 특유의 결점이 발현되었다.

상기 (2)에 기재된 방법에서는 액정 발현 온도가 높고, TAC (셀룰로오스 트리아세테이트)와 같은 등방성 투명 지지체 상에서 액정 배향을 고정할 수 없어 반드시 한번 별도의 지지체 상에서 배향 고정한 후, TAC와 같은 지지체에 전사할 필요가 있어 공정이 번잡화되고, 동시에 생산성이 매우 저하되었다.

상기 (3)에 기재된 방법의 일례로서, 예를 들면 일본 특개평 8-15681호에는 막대형의 양의 일축성 저분자 액정성 화합물을 사용한 광학 이방층으로서, 배향능을 갖는 배향층을 통해 배향시킨 막대형의 양의 일축성 저분자 액정성 화합물로 이루어지는 층을 형성하여 고정화하고, 이 층 위에 다시 배향능을 갖는 배향층을 통해 다시 배향시킨 막대형의 양의 일축성 저분자 액정성 화합물로 이루어지는 층을 형성하여 고정화하는 4층 구성의 광학 이방층이 개시되어 있다. 이 경우, 2개의 액정층 평면 내에 투영되는 배향 방향을 예를 들면 90도 비껴나게 부여함으로써 유사하게 원반형에 가까운 특성을 제공할 수 있게 된다.

따라서, 상기 (3)에 기재된 방법은 디스코틱 액정성 화합물의 경우와 달리 착색의 문제가 없기 때문에, 발색 재현성이 중시되는 액정 TV (텔레비전) 등의 용도에 있어서는 매우 유리한 특징을 갖고 있었다.

그러나, 이 방법은 디스코틱 액정성 화합물에 있어서 단층으로 달성할 수 있었던 것을 굳이 2층의 액정층으로 달성한 것으로, 자못 효율이 좋지 못하였다.

또한, 이러한 모든 방법은 보다 근본적으로 공통되는 문제점을 갖고 있었다. 즉, 이러한 방식에 따르면 광학 보상능을 얻기 위해서는 실질적으로 반드시 액정 패널의 각각 양면에 배치하지 않으면 안된다는 점이 있었다. 이것은 간편하다고 여겨지는 광학 보상 필름에 의한 시야각 개선 방식에 있어서도 비용이 매우 상승하게 된다는 것을 의미한다. 이러한 방식에서는 1장만 사용할 경우에는 반드시 좌우 대칭성이 현저하게 무너져 시야각 특성이 비대칭이 되었다. 또한, 배치할 때 예를 들어 광학 보상 필름의 면 내 배향 방향축을 45°회전시켜 비껴나게 접합해도 대칭성이 개선되기는 해도 시야각 특성은 개선되지 않았다. 이와 같이 단 1장의 광학 보상 필름으로 2장의 경우와 동등 또는 그 이상으로 시야각 특성을 개선하는 방법은 아직 존재하지 않았다. 또한, IPS (횡축 전계 모드), VA (수직 배향 모드)에 필적할 만큼 시야각 특성이 개선된 광학 보상 필름의 예는 아직 얻지 못하였다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 TN-TFT 등의 TN형 LCD의 시야각 특성, 즉 경사 방향에서 보았을 경우의 화면의 콘트라스트, 착색, 명암의 반전 현상을 간편하게 개선할 수 있는 광학 보상 필름을 제공하고, 또한 상기 광학 보상 필름을 사용하여 간단한 구성으로 현저하게 시야각이 개선되는 편광판 및 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 상기 목적은 하기에 의해 달성되었다.

##### 청구항 1:

지지체 및 광학 이방층을 포함하며, 상기 광학 이방층은 액정성 화합물의 배향을 고정화한 층이고, 상기 지지체는 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름인 광학 보상 필름.

##### 청구항 2:

제1항에 있어서, 상기 지지체의 면 내 방향의 리타데이션 (Retardation) 값 ( $R_0$ )이 41 내지 95 nm이고, 두께 방향의 리타데이션 값 ( $R_t$ )과  $R_0$ 의 비 ( $R_t/R_0$ )가 0.8 내지 4.0이며, 동시에  $n_x > n_y > n_z$ 이고,  $R_0 = (n_x - n_y) \times d$ ,  $R_t = (n_x + n_y) / 2 - n_z \times d$  (단,  $n_x$ : 상기 지지체의 면 내에서의 최대 굴절률 방향인 x 방향의 굴절률,  $n_y$ : x

방향에 수직인 상기 지지체면 내 방향인  $y$  방향의 굴절률,  $n_z$ : 두께 방향에서의 상기 지지체의 굴절률,  $d$ : 상기 지지체의 두께 (nm))인 광학 보상 필름.

청구항 3:

제2항에 있어서, 두께 방향의 리타데이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 3.0인 광학 보상 필름.

청구항 4:

제3항에 있어서, 두께 방향의 리타데이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 1.4인 광학 보상 필름.

청구항 5:

제4항에 있어서, 상기 지지체의 유연(流涎) 방향의 굴절률이 지지체면 내의 굴절률에 있어서 최대인 광학 보상 필름.

청구항 6:

제3항에 있어서, 두께 방향의 리타데이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 1.5 내지 3.0인 광학 보상 필름.

청구항 7:

제6항에 있어서, 상기 지지체의 유연 방향과 수직인 방향의 굴절률이 지지체면 내의 굴절률에 있어서 최대인 광학 보상 필름.

청구항 8:

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물을 배향시키기 위한 배향층을 포함하는 광학 보상 필름.

청구항 9:

제8항에 있어서, 상기 배향층이 상기 지지체 표면을 러빙 처리한 것인 광학 보상 필름.

청구항 10:

제8항에 있어서, 상기 배향층이 광배향층인 광학 보상 필름.

청구항 11:

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층이 단층인 광학 보상 필름.

청구항 12:

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 막대형 액정성 화합물이고, 상기 광학 이방층의 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각의 평균치가  $0^\circ$  초과  $80^\circ$  미만인 광학 보상 필름.

청구항 13:

제12항에 있어서, 상기 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$ 의 범위이고, 상기 지지체의 두께 방향으로 연속적 또는 단계적으로 변화하는 광학 보상 필름.

청구항 14:

제13항에 있어서, 상기 광학 이방층의 막대형 액정성 화합물 중, 상기 지지체에 가장 가까운 막대형 액정성 화합물이 상기 지지체에 가장 먼 막대형 액정성 화합물에 비해, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이 보다 큰 광학 보상 필름.

청구항 15:

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 막대형 액정성 화합물이고, 상기 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 상기 지지체면 내에서의 투영 방향이 지지체의 굴절률이 최대치가 되는 방향에 대하여 직교 또는 대략 직교되어 있는 광학 보상 필름.

청구항 16:

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 광학적으로 양의 일축성 막대형 액정성 화합물인 광학 보상 필름.

청구항 17:

제16항에 있어서, 상기 광학 이방층의 면 내 리타데이션 값이 10 내지 300 nm이고, 광학 이방층의 두께 방향의 리타데이션 값이 15 내지 300 nm인 광학 보상 필름.

청구항 18:

제1항에 있어서, 상기 지지체와 광학 이방층 사이에 용출 블록층을 갖는 광학 보상 필름.

청구항 19:

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름이 아세틸기의 치환도가 2.5 내지 2.86인 셀룰로오스 에스테르 수지를 갖는 광학 보상 필름.



청구항 20:

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름이 이하의 조건식을 충족하는 셀룰로오스 에스테르 수지를 갖는 광학 보상 필름.

$$2.0 \leq (A+B) \leq 3.0$$

$$A < 2.4$$

A: 상기 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도

B: 상기 셀룰로오스 에스테르 수지의 프로피오닐기의 치환도

청구항 21:

편광자 및 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 포함하는 편광판.

청구항 22:

제1 편광판, 액정 셀, 및 상기 제1 편광판 및 상기 액정 셀보다 뷰어측에 설치된 제2 편광판을 포함하고, 상기 제1 편광판과 상기 액정 셀 사이 내지 상기 제2 편광판과 상기 액정 셀 사이에 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 액정 표시 장치.

청구항 23:

제22항에 있어서, 상기 제1 편광판과 상기 액정 셀 사이 내지 상기 제2 편광판과 상기 액정 셀 사이 중 어느 한쪽에만 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 액정 표시 장치.

청구항 24:

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 지지체가 상기 액정 셀측을 향하도록 광학 보상 필름이 설치되는 액정 표시 장치.

청구항 25:

제24항에 있어서, 상기 액정 셀의 광학 보상 필름에 가까운 측의 무작위 방향과, 상기 지지체의 굴절률이 최대치가 되는 방향이 직교 또는 대략 직교되어 있는 액정 표시 장치.

청구항 26:

제25항에 있어서, 상기 액정 셀의 광학 보상 필름에 가까운 측의 무작위 방향과, 상기 광학 보상 필름의 무작위 방향이 동일하거나 대략 동일한 액정 표시 장치.

청구항 27:

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축이 단축인 액정 표시 장치.

청구항 28:

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축의 상기 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  의 범위이고, 상기 지지체의 두께 방향으로 연속적 또는 단계적으로 변화하며, 상기 지지체에 가장 가까운 막대형 액정성 화합물이 상기 지지체에 가장 먼 막대형 액정성 화합물에 비해, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이 보다 큰 액정 표시 장치.

청구항 29:

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축의 상기 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 상기 지지체면 내에서의 투영 방향이 상기 지지체 굴절률이 최대치가 되는 방향에 대하여 직교 또는 대략 직교되어 있는 액정 표시 장치.

본 발명의 실시 태양을 이하에 기술한다.

1. 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 액정성 화합물을 포함하는 층을 도설하고, 이 액정성 화합물의 배향을 고정화한 광학 이방축을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
2. 상기 1에 있어서, 액정성 화합물이 막대형 액정성 화합물이고, 상기 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 셀룰로오스 에스테르 필름면이 이루는 각의 평균치가  $0^\circ$  초과  $80^\circ$  미만인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
3. 상기 2에 있어서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 셀룰로오스 에스테르 필름면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  사이에서 연속적 또는 단계적으로 변화하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
4. 상기 2에 있어서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 셀룰로오스 에스테르 필름면이 이루는 각이 실질적으로  $0^\circ$  인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
5. 상기 2에 있어서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 셀룰로오스 에스테르 필름면이 이루는 각이 실질적으로  $90^\circ$  인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
6. 상기 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 셀룰로오스 에스테르 필름면 내에서의 투영 방향이 셀룰로오스 에스테르 필름의 굴절률이 최대치가 되는 방향에 대하여 직교되어 있는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

7. 상기 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 필름면 내에서의 투영 방향이 셀룰로오스 에스테르 필름의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 일치하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
8. 상기 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 2층 이상의 광학 이방층 A, B를 갖고, 이 광학 이방층 A가 막대형 액정성 화합물 A, 상기 광학 이방층 B가 막대형액정성 화합물 B를 함유하고, 동시에 이 액정성 화합물 A의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 셀룰로오스 에스테르 필름면 내에서의 투영 방향 A가 상기 액정성 화합물 B의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 필름면 내에서의 투영 방향 B와 직교하고, 상기 투영 방향 A 또는 B 중 어느 한쪽이 상기 셀룰로오스 에스테르 필름의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 일치하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
9. 상기 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 막대형 액정성 화합물이 광학적으로 양의 일축성으로서, 광학 이방층의 면 내 리타레이션 값이 10 내지 300 nm의 범위 내이고, 두께 방향의 리타레이션 값이 15 내지 300 nm의 범위 내인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
10. 상기 1 내지 9 중 어느 한 항에 있어서, 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름의 면 내 리타레이션 값이 10 내지 300 nm의 범위 내이고, 두께 방향의 리타레이션 값이 15 내지 300 nm의 범위 내인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
11. 상기 1 내지 10 중 어느 한 항에 있어서, 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름과 광학 이방층 사이에 1층 이상의 배향층 및 1층 이상의 용출 블록층을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
12. 상기 11에 있어서, 용출 블록층이 수용성 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
13. 상기 10 또는 11에 있어서, 배향층이 광배향층인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
14. 상기 1 내지 13 중 어느 한 항에 있어서, 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름이 유연 제막법에 의해 제조되고, 이 유연 제막시의 폭 방향의 굴절률이 최대가 되도록 제조된 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
15. 투명 지지체 상에 액정성 화합물의 배향이 고정화된 광학 이방층을 갖는 광학 보상 필름에 있어서, 상기 투명 지지체의 면 내 방향의 리타레이션 값 ( $R_o$ )이 41 내지 95 nm이고, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과 상기 리타레이션 값 ( $R_o$ )과의 리타레이션 비율 ( $R_t/R_o$ )이 0.8 내지 1.4의 범위이고, 동시에  $n_x > n_y > n_z$ 인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.  
여기에서  $R_o$  및  $R_t$ 는 상기 식 a, b로 정의되는 투명 지지체의 리타레이션 값을 나타낸다.
16. 투명 지지체 상에 러빙 처리된 배향층 및 이 배향층에 인접하고, 동시에 액정성 화합물의 배향이 고정화된 광학 이방층을 갖는 광학 보상 필름에 있어서, 상기 리타레이션 값 ( $R_o$ )이 41 내지 95 nm, 상기 리타레이션 비율 ( $R_t/R_o$ )이 0.8 내지 1.4의 범위이며, 동시에  $n_x > n_y > n_z$ 인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
17. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 용매를 포함하는 수지 용액을 유연 제막하여 웹(web)을 형성하고, 상기 웹 중의 용매가 잔존한 상태에서 지지체로부터 웹을 박리, 건조하면서 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 상기 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_y$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이며, 이 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_x$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
18. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 용매를 포함하는 수지 용액을 유연 제막하여 웹을 형성하고, 상기 웹 중의 용매가 잔존한 상태에서 지지체로부터 웹을 박리, 건조하면서 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 상기 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_x$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이고, 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_y$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
19. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 수지 용액을 유연 제막하여 웹을 형성하고, 이 지지체로부터 상기 웹을 박리, 건조한 후 110 °C 이상의 온도 조건하에서 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 이 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_y$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이고, 이 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_x$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
20. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 수지 용액을 유연 제막하여 웹을 형성하고, 이 지지체로부터 상기 웹을 박리, 건조한 후 110 °C 이상의 온도 조건하에서 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 이 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_x$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이고, 이 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_y$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
21. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 수지 용액을 유연 제막하여 웹을 형성하고, 이 지지체로부터 상기 웹을 박리, 건조한 후 다시 용매에 접촉시켜 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 이 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_y$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이고, 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_x$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
22. 상기 15 또는 16에 있어서, 지지체 상에서 수지 용액을 유연 제막하여 웹을 형성하고, 이 지지체로부터 상기 웹을 박리, 건조한 후 다시 용매에 접촉시켜 연신함으로써 투명 지지체가 제작되며, 동시에 이 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_x$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이고, 이 유연 방향과 수직인 상기 지지체면 내 방향(폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_y$ 와 동일한 굴절률인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
23. 상기 15 내지 22 중 어느 한 항에 있어서, 투명 지지체가 셀룰로오스 에스테르 수지를 사용하여 제작

된 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

24. 상기 23에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도가 2.50 내지 2.86인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

25. 상기 23에 있어서, 아세틸기의 치환도가 2.40 내지 3.00인 셀룰로오스 에스테르 수지를 2종 이상 혼합하고, 동시에 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 내지 2.86인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

26. 상기 23에 있어서, 아세틸기의 치환도가 2.60 내지 3.00인 셀룰로오스 에스테르 수지 A와 아세틸기의 치환도가 2.40 이상 2.60 미만인 셀룰로오스 에스테르 수지 B를 혼합하고, 동시에 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 내지 2.86인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

27. 상기 23에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도를 A, 프로피오닐기의 치환도를 B라고 했을 때, 하기 수학식 1 및 2를 충족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

$$2.0 \leq A+B \leq 3.0$$

$$A < 2.4$$

28. 상기 23에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기 치환도를 A, 프로피오닐기 치환도를 B라고 했을 때, 하기 수학식 3 및 4를 충족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

$$2.4 \leq A+B \leq 2.8$$

$$1.4 \leq A \leq 2.0$$

29. 상기 15 내지 28 중 어느 한 항에 있어서, 투명 지지체를 구성하는 수지가 가소제를 2 내지 15 질량%, 자외선 흡수제를 0.01 내지 3 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

30. 상기 29에 있어서, 자외선 흡수제가 벤조트리아졸 유도체 또는 벤조페논 유도체인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

31. 상기 15 내지 30 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물이 양의 복굴절성을 나타내는 고분자 액정이고, 동시에 이 액정성 화합물의 유리 전이 온도 이상으로 가열 처리하여 배향시킨 후, 상기 액정성 화합물의 온도를 유리 전이 온도 이하로 조정하여 액정성 화합물의 배향을 고정화하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

32. 상기 15 내지 30 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물이 양의 복굴절성을 나타내는 중합성 저분자 액정이고, 동시에 배향 처리를 상기 액정성 화합물의 액정 전이 온도 이상의 온도에서 행한 후, 이 액정성 화합물의 배향을 활성선 조사에 의해 고정화한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

33. 상기 32에 있어서, 활성선이 자외선이고, 동시에 광중합 개시제를 병용하여 액정성 화합물의 고정화를 행하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

34. 상기 15 내지 33 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물과 유기 용매를 포함하는 용액을 제조하고, 이 용액을 도포 건조하여 광학 이방층을 제작하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

35. 상기 15 내지 34 중 어느 한 항에 있어서, 광학 이방층의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면에 대한 광학 이방층의 평균 경사 각도가 15° 이상 50° 이하인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

36. 상기 35에 있어서, 광학 이방층 중의 액정성 화합물의 경사 각도가 두께 방향에 대하여 배향층 측에서 증가 또는 감소하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

37. 상기 13 내지 34 중 어느 한 항에 있어서, 광학 이방층의 최대 굴절률 방향을 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면에 투영한 방향과, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 ny 방향이 실질적으로 동일한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

38. 상기 14 내지 35 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체와 배향층 사이에 용출 블록층을 1층 이상 설치하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

39. 상기 36에 있어서, 투명 지지체 상에 플라즈마 처리 또는 유기산기 함유 중합체를 도설하고, 이어서 30 질량% 이상의 물과 1종 이상의 유기 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해된 비이온성 중합체를 함유하는 도포액을 사용하여 용출 블록층이 도설된 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

40. 상기 36에 있어서, 용출 블록층이 활성선 경화 수지로 구성되고, 이 경화 수지를 활성선 조사에 의해 경화시킨 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.

41. 상기 1 내지 40 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름을 접합하여 이루어지는 편광판.

42. 상기 17, 19 및 21 중 어느 한 항에 있어서, 긴 롤로서 제작된 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.



43. 상기 42에 있어서, 투명 지지체가 셀룰로오스 에스테르 수지를 사용하여 제작된 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
44. 상기 43에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도가 2.50 내지 2.86인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
45. 상기 43에 있어서, 아세틸기의 치환도가 2.40 내지 3.00인 셀룰로오스 에스테르 수지를 2종 이상 혼합하고, 동시에 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 내지 2.86인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
46. 상기 43에 있어서, 아세틸기의 치환도가 2.60 내지 3.00인 셀룰로오스 에스테르 수지 A와 아세틸기의 치환도가 2.40 이상 2.60 미만인 셀룰로오스 에스테르 수지 B를 혼합하고, 동시에 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 내지 2.86 인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
47. 상기 43에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도를 A, 프로피오닐기의 치환도를 B라고 했을 때, 상기 수학식 1 및 2를 충족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
48. 상기 43에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기 치환도를 A, 프로피오닐기 치환도를 B라고 했을 때, 상기 수학식 3 및 4를 충족하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
49. 상기 42 내지 48 중 어느 한 항에 있어서, 투명 지지체를 구성하는 수지가 가소제를 2 내지 15 질량%, 자외선 흡수제를 0.01 내지 3 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
50. 상기 49에 있어서, 자외선 흡수제가 벤조트리아졸 유도체 또는 벤조페논 유도체인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
51. 상기 42 내지 50 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물이 양의 복굴절성을 나타내는 고분자 액정이고, 동시에 이 액정성 화합물의 유리 전이 온도 이상으로 가열 처리하여 배향시킨 후, 이 액정성 화합물의 온도를 상기 유리 전이 온도 이하로 조정하여 액정성 화합물의 배향을 고정화하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
52. 상기 42 내지 51 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물이 양의 복굴절성을 나타내는 중합성 저분자 액정이고, 동시에 배향 처리를 상기 액정성 화합물의 액정 전이 온도 이상의 온도에서 행한 후, 이 액정성 화합물의 배향을 활성선 조사에 의해 고정화한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
53. 상기 52에 있어서, 활성선이 자외선이고, 동시에 광중합 개시제를 병용하여 액정성 화합물의 고정화를 행하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
54. 상기 40, 42 내지 53 중 어느 한 항에 있어서, 액정성 화합물과 유기 용매를 포함하는 용액을 제조하고, 이 용액을 도포 건조하여 광학 이방층을 제작하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
55. 상기 40, 42 내지 54 중 어느 한 항에 있어서, 광학 이방층이 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면에 대한 평균 경사 각도가 15° 이상 50° 이하인 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
56. 상기 55에 있어서, 광학 이방층 중의 액정성 화합물의 경사 각도가 두께 방향에 대하여 배향층 측에서 증가 또는 감소하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
57. 상기 40, 42 내지 56 중 어느 한 항에 있어서, 광학 이방층의 최대 굴절을 방향을 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면에 투영한 방향과, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의  $n_y$  방향이 실질적으로 동일한 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
58. 상기 40, 42 내지 57 중 어느 한 항에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체와 배향층 사이에 용출 블록층을 1층 이상 설치하는 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
59. 상기 58에 있어서, 투명 지지체 상에 플라즈마 처리 또는 유기산기 함유 중합체를 도설하고, 이어서 30 질량% 이상의 물과 1종 이상의 유기 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해된 비이온성 중합체를 함유하는 도포액을 사용하여 용출 블록층이 설치된 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
60. 상기 58에 있어서, 용출 블록층이 활성선 경화 수지로 구성되고, 이 경화 수지를 활성선 조사에 의해 경화시킨 것을 특징으로 하는 광학 보상 필름.
61. 상기 42 내지 60 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름을 접합하여 이루어지는 편광판.
62. 상기 61에 있어서, 투명 지지체와 편광판 사이에 액정성 화합물의 배향이 고정화된 층 (광학 이방층이라고도 함)이 배치되고, 이 투명 지지체와 편광판이 접합된 것을 특징으로 하는 편광판.
63. 상기 41, 61 및 62 중 어느 한 항에 기재된 편광판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.
64. 액정 표시 장치가 전극을 구비한 한쌍의 투명 기판과 네마틱 액정으로 구성되는 구동용 액정 셀로 구성되고, 이 투명 기판의 상하에 배치된 상측 편광자와 하측 편광자를 구비한 트위스티드 네마틱형 액정 표시 장치로서, 상기 기판과 상측 또는 하측 편광자판 중 어느 하나 사이, 또는 상기 투명 기판과 각각의 상측 및 하측 편광자 사이에 상기 15 내지 40 중 어느 한 항에 기재된 광학 보상 필름을 1장 이상 갖는 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정 표시 장치.
65. 상기 64에 있어서, 액정 셀에 가장 가까운 기판에 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면이 접촉하는 방향으로 상기 액정 셀의 상측 및 하측에 각각 1장씩 광학 보상 필름을 접합하고, 동시에 상기 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 최대 굴절을 방향이 상기 액정 셀에 가장 가까운 기판의 러빙 방향과 실질적으로 직교한 방향으로 접합되어 있는 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정 표시 장치.
66. 상기 64에 있어서, 광학 이방층 중의 액정성 화합물의 배향이 고정화되고, 형성된 광학 이방성 분자의 평균 틸트각과 액정 셀의 투명 기판에 가장 가까운 위치에 있는 이 액정 셀 중의 액정 분자의 틸트각이 하



기 조건 1을 충족하는 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정 표시 장치.

조건 1: 상기 광학 이방성 분자의 배향 방향과 상기 투명 기판의 러빙 방향을 포함하는 단면을 설정하고, 이 단면 상의 상기 광학 이방성 분자와 액정 분자를 각각 관찰했을 때, 광학 이방성 분자의 평균 틸트각이  $0^\circ$  초과  $80^\circ$  미만이고, 액정 분자의 틸트각이  $0$  내지  $90^\circ$  범위이며,

동시에 광학 이방성 분자를 통과하는 선 A와 상기 액정 분자를 통과하는 선 B가 이루는 각도가  $0^\circ$  초과  $170^\circ$  미만이다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

우선, 광학 보상 필름에 대하여 설명한다.

종래의 광학 보상 필름을 사용했을 경우, 액정 셀 양면에 광학 보상 필름을 배치함으로써 비로소 실용적인 광학 보상능을 얻을 수 있었던 것이 실상이다. 그런데, 이번에 본 발명자들은 광학 보상 필름을 사용함으로써 놀랍게도 단 1장의 광학 보상 필름의 한쪽면만 액정 셀과 편광판 사이에 배치하는 것만으로도 매우 우수한 광학 보상능을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

본 발명의 광학 보상 필름은 비스듬한 방향에서 보았을 경우의 콘트라스트가 높고, 또한 이른바 시야각이 넓을 뿐만 아니라, 비스듬한 방향에서 보았을 경우의 화면 착색도 없고, 반전 영역도 좁아지는 등 우수한 광학 보상능을 나타내는 것을 알았다.

또한, 액정 셀 1장에 대하여 1장만 사용해도 충분한 광학 보상능을 나타내는 본 발명의 광학 보상 필름은, 액정 표시 장치를 제작함에 있어서 종래 제품의 2배량의 액정 셀에 대하여 공급할 수 있기 때문에 비용을 절감할 수 있게 되었다.

또한, 편광판 제작에 있어서는, 통상 표면측 (관찰자측)과 액정 셀 이면측에서 표면 가공 상태가 달라, 예를 들면 표면측에서는 AG (안티 글레이) 등의 처리가 행해진 특수한 편광판이 사용되고 있다. 이 경우, 표면측의 편광판과 이면측의 편광판은 다른 종류가 되기 때문에, 각각에 광학 보상 필름을 접합한 것을 제조해야 하며, 나아가 표면 가공을 끝낸 편광판과의 접합 과정에서 이상이 발생하면 그 표면 가공을 끝낸 편광판을 폐기해야만 하는 등, 비용이 상승할 수 밖에 없었다.

또한, 셀룰로오스 에스테르 필름 1장으로 광학 보상 필름을 제작할 수 있다는 것은, 이 광학 보상 필름에 기인하는 광투과율의 저하를 최대한 반 정도까지 감소시킬 수 있게 되는 등, 실용상 큰 장점이 있다.

본 발명은 1장만으로 실용적으로 충분한 광학 보상능을 갖는 광학 보상 필름, 이 광학 보상 필름을 사용한 편광판 및 액정 표시 장치의 제공을 가능하게 하며, 보다 구체적으로는 트위스티드 네마틱 (TN)형 액정 특유의 시야각에 의한 콘트라스트의 변화, 특히 풀 컬러 표시 장치로서 사용되는 액티브 매트릭스형 TN형 액정 표시 장치 표시의 시야각 의존성을 개선한 것이다.

본 발명에 관한 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 대하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름은 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르를 지지체로서 사용하지만, 이와 같은 광학 특성은 통상 셀룰로오스 에스테르를 유연에 의해 제조하는 과정에서 일정한 방향으로 장력을 부여함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스 에스테르 필름을 유연한 후에 잔류 용매가 존재하는 조건 하에서 연신 등의 조작을 행하는 것이 특히 효과적이다.

셀룰로오스 에스테르로서는 셀룰로오스 트리아세테이트를 사용하는 것이 바람직하지만, 또한 일정 이상의 광학 보상 성능을 얻기 위해서는 특정한 치환기, 즉 아세틸기 및 프로피오닐기를 갖는 저급 지방산 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 것이 매우 효과적이다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 제작에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 탄소수 2 내지 4의 아실기를 치환기로서 가지며, 상기 수학식 1 및 2를 동시에 충족하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서는 상기 화학식 3 및 4를 동시에 충족하는 셀룰로오스 에스테르 필름이 바람직하게 사용된다.

이러한 아실기는 글루코오스 단위의 2위치, 3위치, 6위치에 평균적으로 치환될 수도 있고, 예를 들면 6위치에 고수율로 치환되는 등의 분포를 가질 수도 있다.

여기에서 치환도란 이른바 결합 지방산량의 백분율을 말하며, ASTM-D817-91 (셀룰로오스 아세테이트 등의 시험법)에서의 아세틸화도 측정 및 계산에 따라 산출되는 수치이다. 아실기의 치환도 측정법은 ASTM-D817-96에 따라 측정할 수 있다.

아세틸기와 탄소수 3 내지 4개의 아실기의 치환도가 상기 범위에 있음으로써 장파장 만큼 위상차가 커지는 특성이 있으며, 동시에 양호한 수분율 및 수분 차단성을 구비한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체를 얻을 수 있는 것이다.

특히, 아세틸기의 평균 치환도가 2.0 미만이면 연신시의 위상차 오차가 적기 때문에 특히 바람직하다.

또한, 기계적 강도가 우수한 광학 보상 필름을 얻는 관점에서, 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르의 점도 평균 중합도 (중합도)는 200 이상 700 이하가 바람직하고, 특히 250 이상 500 이하가 바람직하다.

상기에 기재된 점도 평균 중합도 (DP)는 이하의 방법에 의해 구할 수 있다.

#### 점도 평균 중합도 (DP)의 측정

완전하게 건조시킨 셀룰로오스 에스테르 0.2 g을 정확하게 칭량하여 메틸렌클로라이드와 에탄올의 혼합 용매 (질량비 9:1) 100 ml에 용해한다. 이것을 오스왈드 점도계를 사용하여 25  $^\circ\text{C}$ 에서 낙하 시간(초)을 측정하여 중합도를 이하 식에 따라 구한다.

$$n_{rel} = T/T_s [n] = (\ln n_{rel}) / CDP = [n] / K_m$$

여기에서 T는 측정 시료의 낙하 시간(초), Ts는 용매의 낙하 시간(초), C는 셀룰로오스 에스테르의 농도 (g/l), Km=6×10<sup>-4</sup>이다.

시아각 확대 효과를 보다 바람직하게 얻는 관점에서, 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름에 있어서는 수학적 식 5로 정의되는 관계를 갖는 것이 바람직하다.

$$(n_x + n_y) / 2 - n_z > 0$$

또한, 본 발명에서 사용되는 이축성의 셀룰로오스 에스테르 지지체는 광학적으로 이축성이면 시아각 개선 효과는 인정되지만, 바람직한 조건은 두께 방향의 리타레이션 값 R<sub>t</sub>, 면 내 리타레이션 값 R<sub>o</sub>에 의해 규정할 수 있으며, 이들 값을 적절하게 제어함으로써 시아각 확대 효과를 현저하게 개선할 수 있다. 구체적인 제어 방법으로는 후술하는 연신 방법 등을 사용할 수 있다.

두께 방향의 리타레이션 값 R<sub>t</sub>에 대해서는 하기 수학적 식 6으로 정의되는 리타레이션 값 (R<sub>t</sub>)이 15 내지 300 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60 내지 250 nm이다.

$$((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

여기에서 n<sub>x</sub>, n<sub>y</sub>는 셀룰로오스 에스테르 필름면 내에서의 x 방향, y 방향의 굴절률이고, n<sub>z</sub>는 두께 방향에서의 필름의 굴절률, d는 필름의 두께 (nm)이다.

또한, 면 내 방향의 리타레이션 값 R<sub>o</sub>는 하기 식으로 표시된다.

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

여기에서, d는 필름의 두께 (nm)이다.

본 발명에 있어서 R<sub>o</sub>는 10 내지 300 nm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 40 내지 150 nm인 것이 더욱 바람직하며, 41 내지 95 nm인 것이 특히 바람직하다. 또한, R<sub>o</sub>/R<sub>t</sub>의 값은 0.8 내지 4.0인 것이 바람직하고, 0.8 내지 3.0이 보다 바람직하며, 0.8 내지 1.4가 더욱 바람직하다.

상기에 기재한 리타레이션 값, R<sub>t</sub>, R<sub>o</sub>의 측정에는 자동 복굴절계 KOBRA-21 ADH (오시 계측 기기(주) 제조)를 사용하여 23 °C, 55% RH의 환경하에서 파장이 590 nm에 있어서 3차원 굴절률 측정을 행하여 굴절률 n<sub>x</sub>, n<sub>y</sub>, n<sub>z</sub>를 구함으로써 얻을 수 있다.

본 발명에 관한 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름은 광투과율이 80 % 이상인 투명 지지체가 바람직하다. 또한, 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체는 그 두께가 30 내지 150 μm인 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르는 아실화제로서 산무수물이나 산염화물을 사용하여 합성할 수 있다. 아실화제가 산무수물인 경우에는 반응 용매로서 유기산 (예, 아세트산) 및 염화메틸렌이 사용된다. 촉매로서는 황산과 같은 산성 촉매가 사용된다. 아실화제가 산염화물인 경우에는 촉매로서 염기성 화합물이 사용된다. 공업적으로 가장 일반적인 합성 방법에서는 셀룰로오스를 아세틸기 및 프로피오닐기에 대응하는 유기산 (아세트산, 프로피온산) 또는 이들의 산무수물 (아세트산 무수물, 프로피온산 무수물)을 포함하는 혼합 유기산 성분으로 에스테르화하여 셀룰로오스 에스테르를 합성한다. 아세틸화제와 프로피오닐화제의 사용량은 합성하는 에스테르가 상술한 치환도의 범위가 되도록 조정한다. 반응 용매의 사용량은 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 100 내지 1000 질량부인 것이 바람직하고, 200 내지 600 질량부인 것이 더욱 바람직하다. 산성 촉매의 시료량은 셀룰로오스 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부가 바람직하고, 0.4 내지 10 질량부가 더욱 바람직하다.

반응 온도는 10 내지 120 °C가 바람직하고, 20 내지 80 °C가 더욱 바람직하다. 또한, 다른 아실화제 (예, 부틸화제) 및 에스테르화제 (예, 황산 에스테르화제)를 병용할 수도 있다. 또한, 아실화 반응이 종료되고 나서 필요에 따라 가수 분해 (비누화)하여 치환도를 조정할 수도 있다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 침전과 같은 관용적인 수단을 사용하여 분리하고, 세정, 건조함으로써 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르 (셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트)를 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르는 목화 린터에서 합성된 셀룰로오스 트리아세테이트와 목재 펄프에서 합성된 셀룰로오스 트리아세테이트 중 어느 하나를 단독으로 또는 두가지를 혼합하여 사용할 수 있다. 벨트나 드럼으로부터의 박리성이 양호한 목화 린터로부터 합성된 셀룰로오스 에스테르를 많이 사용하는 것이 생산 효율이 높아 바람직하다. 목화 린터에서 합성된 셀룰로오스 에스테르의 비율은 60 질량% 이상이고, 박리성 효과가 현저해지기 때문에 60 질량% 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 85 질량% 이상, 나아가 단독으로 사용하는 것이 가장 바람직하다.

또한, 본 발명에서 사용되는 아세틸기와 탄소 원자수 3 또는 4의 아실기로 아실화된 셀룰로오스 에스테르는, 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르라고도 불리운다.

탄소 원자수 3 또는 4의 아실기로서는, 예를 들면 프로피오닐기, 부티릴기를 들 수 있다. 필름으로 했을 때의 기계적 강도, 용해의 용이성 등으로부터 프로피오닐기 또는 n-부티릴기가 바람직하고, 특히 프로피오닐기가 바람직하다.

지방산 셀룰로오스 에스테르를 용해하여 도프를 형성하는 용매로서는 메틸렌클로라이드, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 시클로헥사논, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올 등을 들 수 있다.

또한, 기술적으로는 메틸렌클로라이드와 같은 염소계 용매를 바람직하게 사용할 수 있는데, 지구 환경상으로는 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세톤 등이 바람직하다. 특히 아세트산 메틸이 전체 유기 용매에 대하여 50 % 이상 함유되어 있는 것이 바람직하고, 전체 유기 용매에 대하여 5 내지 30 질량%의 아세톤을 아세트산 메틸과 병용하면 도프액 점도를 감소시킬 수 있어 바람직하다.

본 발명에서 실질적으로 염소계 용매를 포함하지 않는다는 것은, 전체 유기 용매량에 대하여 염소계 용매가 질량으로 10 % 이하, 바람직하게는 5 % 이하, 특히 전혀 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 지방산 셀룰로오스 에스테르 도프에는, 상기 유기 용매 외에 질량으로 1 내지 30 %의 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올을 함유시키는 것이 바람직하다. 이것으로 도프를 유연용 지지체에 유연한 후, 용제가 증발을 시작하고, 알코올의 비율이 많아지면 웹 (도프막)이 겔화하여 단단해져 유연용 지지체로부터 박리하는 것이 용이해지고, 또한 상기 유기 용매에 대한 지방산 셀룰로오스 에스테르의 용해를 촉진하는 효과를 얻을 수 있다. 탄소 원자수 1 내지 4의 알코올로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올을 들 수 있다. 이들 중, 도프의 안정성이 양호하고, 비점도 비교적 낮으며, 건조성도 양호하고 독성이 없는 점 등으로부터 에탄올이 바람직하다.

도프의 고형분 농도는 통상 질량으로 10 내지 40 %가 바람직하고, 도프 점도는 10 내지 50 Pa·sec의 범위로 조정하는 것이 필름의 양호한 평면성을 얻는 점에서 바람직하다.

이상과 같이 하여 조정된 도프는 여과재로 여과하고, 탈포(脫泡)하여 펌프로 다음 공정에 보내진다.

도프 중에는 가소제, 매트제, 자외선 흡수 방지제, 산화 방지제, 염료 등을 첨가할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 아세틸기 및 프로피오닐 치환기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르는 그 자체가 가소제로서의 효과를 발현하기 때문에 가소제를 첨가하지 않아도, 또는 약간의 첨가량으로도 충분한 필름 특성을 얻을 수 있지만, 그 밖의 목적으로 가소제를 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 필름의 내습성을 향상시킬 목적으로 알킬프탈릴알킬글리코레이트류, 인산 에스테르 및 카르복실산 에스테르 등을 들 수 있다.

알킬프탈릴알킬글리코레이트류로서는, 예를 들면 메틸프탈릴메틸글리코레이트, 에틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴프로필글리코레이트, 부틸프탈릴부틸글리코레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리코레이트, 메틸프탈릴에틸글리코레이트, 에틸프탈릴메틸글리코레이트, 에틸프탈릴프로필글리코레이트, 메틸프탈릴부틸글리코레이트, 에틸프탈릴부틸글리코레이트, 부틸프탈릴메틸글리코레이트, 부틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴부틸글리코레이트, 부틸프탈릴프로필글리코레이트, 메틸프탈릴옥틸글리코레이트, 에틸프탈릴옥틸글리코레이트, 옥틸프탈릴메틸글리코레이트, 옥틸프탈릴에틸글리코레이트 등을 들 수 있다.

인산 에스테르류로서는, 예를 들면 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 페닐디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있다.

카르복실산 에스테르로서는, 예를 들면 프탈산 에스테르류, 시트르산 에스테르류 등이 있고,

프탈산 에스테르류로서는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디메톡시에틸프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디-2-에틸헥실프탈레이트 등,

시트르산 에스테르류로서는, 예를 들면 시트르산 아세틸트리에틸 및 시트르산 아세틸트리에틸 및 시트르산 아세틸트리부틸을 들 수 있다.

또한, 그 외 올레산 부틸, 리시놀산 메틸아세틸, 세바신산 디부틸, 트리아세틸 등을 단독 또는 병용하는 것이 바람직하다. 가소제는 필요에 따라 2종 이상을 병용할 수도 있다. 셀룰로오스 에스테르에 사용하는 경우, 인산 에스테르계의 가소제 사용 비율이 50 % 이하인 것이 셀룰로오스 에스테르 필름의 가수 분해를 일으키지 않고, 내구성이 우수하기 때문에 바람직하다. 인산 에스테르계의 가소제 비율은 적은 것이 더욱 바람직하며, 프탈산 에스테르계 및 글리콜산 에스테르계 가소제만을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

그 중에서도 메틸프탈릴메틸글리코레이트, 에틸프탈릴에틸글리코레이트, 프로필프탈릴프로필글리코레이트, 부틸프탈릴부틸글리코레이트, 옥틸프탈릴옥틸글리코레이트가 바람직하고, 특히 에틸프탈릴에틸글리코레이트가 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 알킬프탈릴알킬글리코레이트를 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

이러한 목적으로 사용하는 가소제의 양은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 질량으로 1 내지 30 %가 바람직하고, 특히 4 내지 13 %가 바람직하다.

이러한 화합물은 셀룰로오스 에스테르 용액 제조시에 셀룰로오스 에스테르나 용제와 함께 첨가할 수도 있고, 용액 제조 중이나 제조 후에 첨가할 수도 있다.

필름의 황색감을 개선할 목적에서는 염료가 첨가된다. 색감은 통상의 사진용 지지체에서 보여지는 바와 같이 회색으로 착색될 수 있는 것이 바람직하다. 단, 사진용 지지체와 달리 라이트 파이핑 방지를 필요로 하지 않기 때문에 함유량은 적을 수도 있으며, 셀룰로오스 에스테르에 대한 질량 비율로 1 내지 100 ppm이 바람직하고, 2 내지 50 ppm이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스 에스테르는 약간 황색감을 나타내기 때문에 청색이나 보라색 염료가 바람직하게 사용된다. 복수의 염료를 적절하게 조합하여 회색이 되도록 할 수도 있다.

필름에 미끄럼성이 없으면 필름끼리 블록킹을 일으켜 취급성이 떨어지는 경우가 있다. 이 경우, 본 발명에 관한 필름에 이산화규소, 이산화티탄, 소성 규산 칼슘, 수화 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 규산 마그네슘, 인산 칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 등의 매트제를 함유시키는 것이 바람직하다.

또한, 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 것이 필름의 불투명도를 저하시킬



수 있기 때문에 바람직하다. 표면 처리로 바람직한 유기물로서는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 직경이 크면 매트 효과가 크고, 평균 직경이 작으면 투명성이 우수하기 때문에 바람직한 미립자의 1차 입자의 평균 직경은 5 내지 50 nm이고, 보다 바람직하게는 7 내지 14 nm이다. 이러한 미립자는 필름 중에서는 통상 응집체로서 존재하며, 필름 표면에 0.01 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 요철을 생성시키는 것이 바람직하다. 이산화규소의 미립자로서는 에어로질(주) 제조의 AEROSIL 200, 300, R972, R974, R202, R812, OX50, TT600 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 AEROSIL R972, R974, R202, R812 등을 들 수 있다.

이 매트제의 배합은 필름의 불투명도가 0.6 % 이하, 운동마찰 계수가 0.5 이하가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.

이러한 목적으로 사용되는 매트제의 함유량은 질량으로 지방산 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.005 내지 0.3 %가 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름의 광학 특성에 대하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름은 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 액정성 화합물을 포함하는 층을 도설하고, 상기 액정성 화합물의 배향을 고정화한 광학 이방층이 1층 이상이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 한다. 상기 광학 이방층은 단층일 수도, 2층 이상일 수도 있다.

본 발명에 관한 액정성 화합물로서는, 후술하는 막대형 액정성 화합물이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 있어서는, 상기 광학 이방층에 함유되는 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대가 되는 방향과 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  까지의 사이이고, 연속적 또는 단계적으로 변화하는 광학 보상 필름이 바람직하게 사용된다.

여기에서, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대가 되는 방향이란, 통상 상기 막대형 액정성 화합물의 구성 단위인 분자의 장축 방향과 일치한다. 단, 액정 분자의 치환기에 의해 반드시 분자의 장축 방향과 굴절률이 최대가 되는 방향이 일치하지 않는 경우도 있다.

또한, 본 발명에 있어서는, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대가 되는 방향의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면 내로의 투영 방향이 서로 대략 직교, 또는 대략 평행해지는 광학 보상 필름이 바람직하게 사용된다.

또한, 본 발명에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 2층 이상의 각각 막대형의 액정성 화합물을 함유하고, 동시에 상기 액정성 화합물의 배향을 고정화한 광학 이방층 A, B를 갖는 경우에는, 상기 광학 이방층 A에 함유되는 막대형 액정성 화합물 A의 굴절률이 최대가 되는 방향 A와 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면 내에서의 투영 방향이 대략 직교하고, 상기 광학 이방층 B에 함유되는 막대형 액정성 화합물 B의 굴절률이 최대가 되는 방향 B와 상기 지지체면 내에서의 투영 방향이 대략 평행해지는 배치 형태가 바람직하게 사용된다.

상기에 있어서, 막대형 액정성 화합물 A와 막대형 액정성 화합물 B는 동일할 수도, 상이할 수도 있다.

상기 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방층이 단층일 경우에는, 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 굴절률이 최대인 방향과, 해당 층의 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대가 되는 방향의 광학 보상 필름면 내에 투영되는 방향과는 대략 직교되는 경우가 더욱 바람직하게 사용된다.

상기 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방층이 2층으로 이루어지는 경우, 상기 2층의 막대형 액정성 화합물의 배향 방향은 각각의 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대가 되는 축 방향과 대략 직교되어 있는 것이 바람직하다. 여기에서, 대략 직교란 간섭에 의한 착색 등이 그다지 문제가 되지 않는 범위에서  $90^\circ$  에서 일정한 폭을 가질 수도 있지만, 실질적으로는  $80^\circ$  내지  $100^\circ$  가 바람직하고,  $85^\circ$  내지  $95^\circ$  가 더욱 바람직한 범위이며,  $90^\circ$  가 가장 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서 직교되어 있다는 것은, 상기에 기재한 바와 같이 축들이 대략 직교되어 있는 것을 나타내며, 또한 방향이 일치되어 있다는 것은 축들의 방향이 대략 평행한 것을 나타낸다. 여기에서, 대략 평행하다는 것은 해당 각각의 축이 이루는 각이  $\pm 10^\circ$  이내이고, 바람직하게는  $\pm 3^\circ$  이내, 더욱 바람직하게는  $\pm 1^\circ$  이내이다.

또한, 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 굴절률이 최대가 되는 축 (광축이 아님)은 광학 보상 필름면 내에 존재하지만, 광학 이방층의 굴절률이 최대가 되는 축이 반드시 광학 보상 필름면 내에 존재하는 것은 아니다.

즉, 단층을 구성하는 액정성 화합물이 예를 들어 광학적으로 양의 일축성 액정성 화합물인 경우에는 해당 굴절률이 최대가 되는 축은 광축이 되며, 이 광축은 광학 보상 필름면과 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  까지 사이의 일정한 값을 취할 수 있다. 이 각은  $5^\circ$  내지  $80^\circ$  이하가 바람직하고,  $20^\circ$  이상  $50^\circ$  이하가 더욱 바람직하다.

또한, 이 두께 방향에 대한 배향 상태로서는, 해당 각도 범위 내에서 연속적 또는 단계적으로 변화하여 분포된 상태의 이른바 하이브리드 배향을 취할 수도 있다. 하이브리드 배향의 경우, 축의 경사 변화 형태는 크게 나누어 두가지가 존재한다.

즉, 해당 축 (막대형 액정성 화합물의 굴절률 타원체에서의 굴절률의 최대치를 나타내는 방향)이 광학 보상 필름면과 이루는 각이 광학 보상 필름의 한쪽면 (A 면)에서 다른쪽면 (B 면)을 향하여 상기 광학 보상 필름의 두께 방향에 대하여 증가하도록 배치되는 경우와, 감소하도록 배치되는 경우이다.

여기에서 말하는 막대형 액정성 화합물의 구성 단위란, 광축을 갖는 단위라고 이해할 수 있으며, 예를 들어 막대형 액정성 화합물의 분자를 말하지만, 반드시 분자 단위로 한정되는 것은 아니며, 복수 분자의 집합체가 일정한 광축을 갖는 경우에는 그 집합체를 가리킬 수도 있다. 또한, 광학 보상 필름면과 이루는 각이 증가 또는 감소한다는 것은, 해당 각 층이 각각 층 전체로서는 광축을 갖지 않는 것을 의미하며, 이



각도의 증가 또는 감소는 광학 보상 필름의 두께 방향에 대하여 연속적으로 변화할 수도, 또는 단속적으로 변화할 수도 있다. 이러한 광학 보상 필름의 두께 방향에 대한 배향 형태를 이하, 하이브리드 배향이라고 부른다. 이 경우, 상술한 바와 같이 액정층 전체로서는 광축을 갖지 않게 되지만, 각각의 광축을 갖는 액정 단위의 집합체로서 층 전체의 외관상 평균 틸트각을 정의하는 것은 가능하다.

이것은 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방층을, 그 층 전체로서의 지상축(遲相軸)과 광학 보상 필름의 법선을 포함하는 면 내에서 보았을 때 정상광과 이상광의 굴절률차가 최소가 되는 방향과 광학 보상 필름면이 이루는 각도로서 정의할 수 있다.

이 양의 일축성 액정성 화합물로 이루어지는 액정층의 외관상 평균 틸트각은  $0^\circ$  초과  $80^\circ$  미만이고, 바람직하게는  $5^\circ$  이상  $80^\circ$  미만이며, 더욱 바람직하게는  $20^\circ$  이상  $50^\circ$  이하이다. 더욱 바람직하게는  $10^\circ$  이상  $60^\circ$  이하, 더욱 바람직하게는  $25^\circ$  이상  $45^\circ$  이하이다.

또한, 본 발명의 효과는 지지체와 액정층의 광학 특성이 반대인 경우, 즉 양의 일축성 지지체에 이축성 액정성 화합물 함유층을 배치함으로써 얻을 수도 있다. 이 경우에는, 예를 들면 일축 연신된 필름에 광학적으로 이축성의 액정성 화합물을 도포함으로써 구현화할 수 있다. 이 경우 이축성의 액정성 화합물은 상술한 경우와 마찬가지로 굴절률이 최대치가 되는 방향의 축이 광학 보상 필름면과 이루는 각을  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  까지 사이의 일정한 값으로 할 수 있을 뿐만 아니라, 해당 각도 범위 내에서 연속적 또는 단계적으로 변화하여 분포된 상태의 이른바 하이브리드 배향을 취할 수도 있다.

본 발명에 관한 액정성 화합물에 대하여 설명한다.

액정성 화합물은 배향을 제어함으로써 이러한 광학 이방층을 구현화하기 위해서 바람직하게 사용할 수 있다. 이하, 본 발명에 관한 액정성 화합물에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명에 관한 액정성 화합물은 저분자 액정성 화합물일 수도 있고, 고분자 액정성 화합물일 수도 있다. 광학적인 특성으로서 양의 일축성 막대형 액정성 화합물, 이축성 액정성 화합물이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 관한 양의 일축성 광학 이방성을 갖는 (간단히, 양의 일축성을 갖는다고도 함) 화합물이나, 막대형 액정성 화합물에 가까운 광학적인 특성을 나타내는 이축성을 갖는 화합물은 막대형 액정성 화합물의 광학 특성으로서 취급할 수 있으며, 본 발명에 있어서는 막대형 액정성 화합물에 포함시킬 수 있다.

여기에서, 양의 일축성을 갖는다는 것 (광학적으로 일축성이라는 것)은 광학 이방성을 갖는 이방성 소자에 서의 삼축 방향의 굴절률 값  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  중 2개만이 동일한 값을 나타내고, 그 2개의 굴절률이 남은 1개 축의 굴절률보다 작은 것을 나타내며, 이축성을 갖는다는 것은 삼축 방향의 굴절률 값  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  모두가 다른 값을 나타내는 경우를 말한다.

본 발명에 관한 양의 일축성 막대형 액정성 화합물에 대해서는 보다 구체적으로는 유전을 이방성이 양일 수도 또는 음일 수도 있으며, 광학 보상 필름의 두께 방향으로 각각의 액정 분자의 광축 두께 방향의 경사를 제어하기 쉽다는 점으로부터 양의 유전을 이방성이 바람직하지만, 액정 분자 자체가 배향층 선택 등에 의해 음의 유전을 이방성을 갖는 것도 경사 배향시킴으로써 광축의 경사 각도를 조정할 수 있다.

막대형 액정성 화합물의 유전을 이방성 ( $\Delta\epsilon$ )이란, 분자의 장축이 전해와 평행하게 배향된 상태의 유전율 ( $\epsilon_{//}$ )과 분자의 단축이 전해와 평행하게 배향된 상태의 유전율 ( $\epsilon_{\perp}$ )과의 값 차이,  $\Delta\epsilon (= \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \neq 0)$ 으로 표시된다. 유전을 이방성 ( $\Delta\epsilon$ )은 액정 분자 내를 통과하는 광의 굴절률 이방성에 영향을 주며,

양자의 관계는  $\Delta\epsilon = n_{//}^2 - n_{\perp}^2$  (여기에서,  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$ ;  $n_e$ 는 이상광 굴절률,  $n_o$ 는 정상광 굴절률,  $n_{//}$ 은 액정 분자의 배향 벡터 방향으로 기울어져 있는 광에 대한 굴절률,  $n_{\perp}$ 는 배향 벡터에 수직인 방향으로 기울어져 있는 광에 대한 굴절률)이 된다.

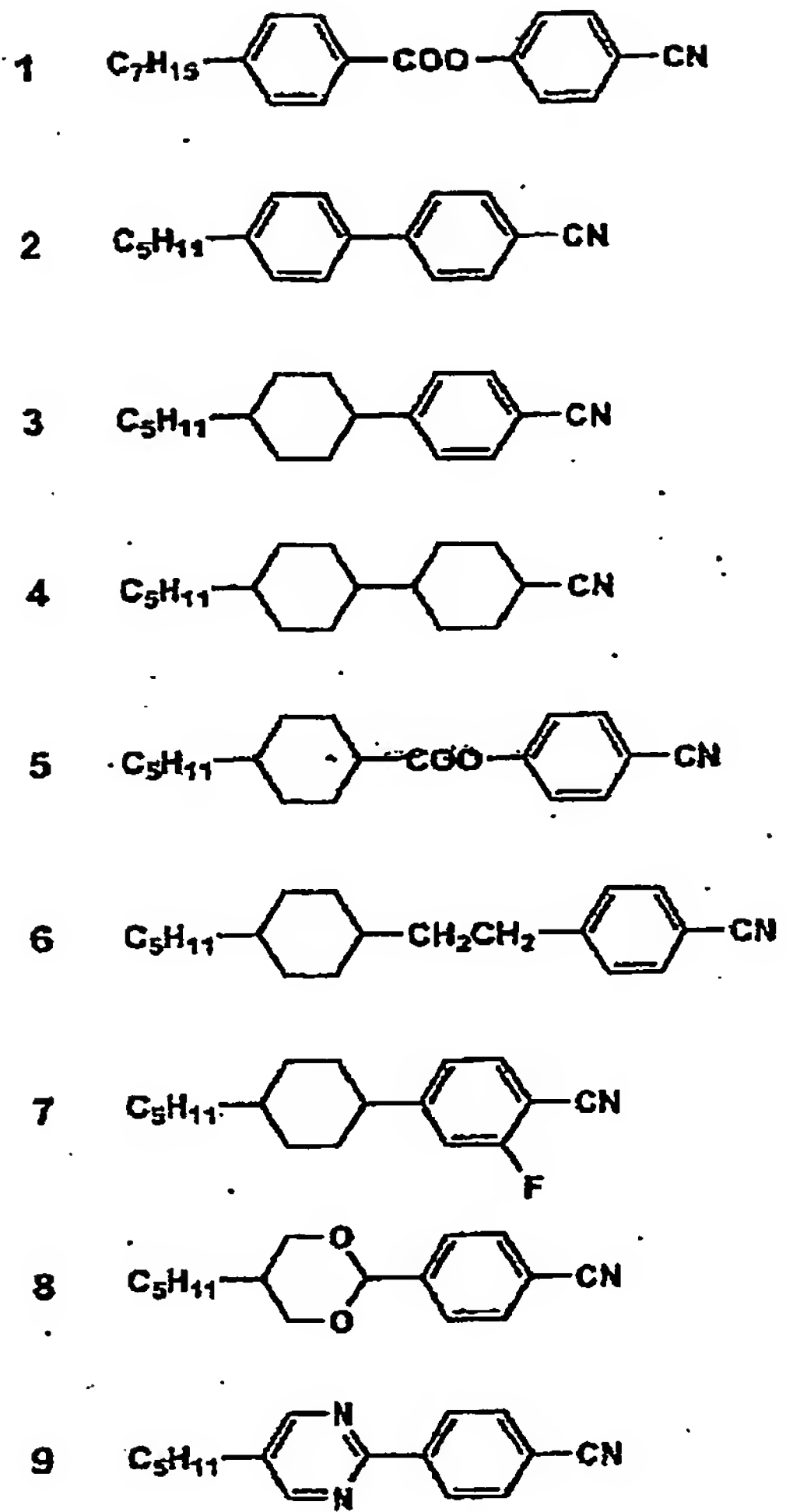
또한, 이  $\Delta\epsilon$  및  $\Delta n$ 의 값은, 통상의 TN 액정 셀 등을 구동시키기 위해 사용하는 액정성 화합물의 경우에는 양의 값이다.

본 발명에 관한 액정성 화합물의 광학 이방성 (구체적으로는, 굴절률의 이방성)은 저분자 액정성 화합물의 경우에는 분자 전체로 규정되고, 고분자 액정성 화합물의 경우에는 크게 나누어 주쇄형 액정, 측쇄형 액정이 있지만, 모두 메소겐기 부분에 대하여 저분자 액정성 화합물에 준하여 규정된다.

상기에 기재된 메소겐기 (메소겐 단위)란, 액정성 화합물 중에서 액정성을 갖게 하기 위해 꼭 필요한 부분을 나타내며, 통상 메소겐기 (메소겐 단위)란 강직한 부분의 코어, 유연한 부분의 스페이서, 말단에 위치하는 말단기로 이루어지지만, 액정성 화합물에 액정상을 발현시키는 구조라면 상기한 3가지가 필수가 되는 것은 아니다.

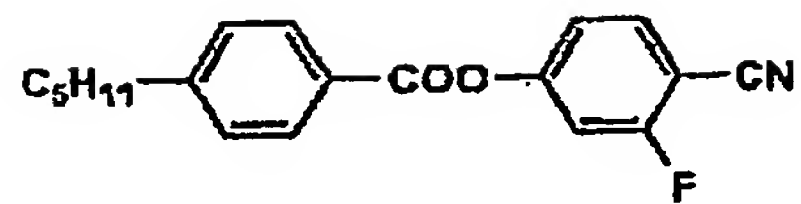
이하, 양의 일축성 막대형 액정성 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

화학식 1

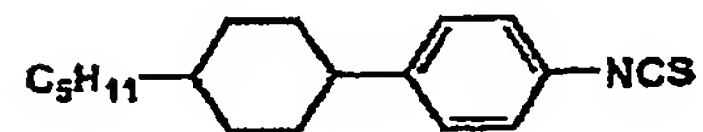


화학식 2

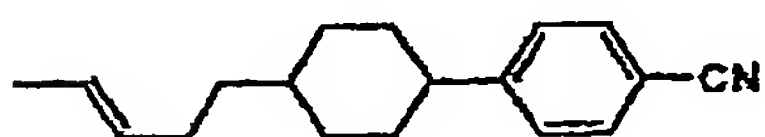
10



11



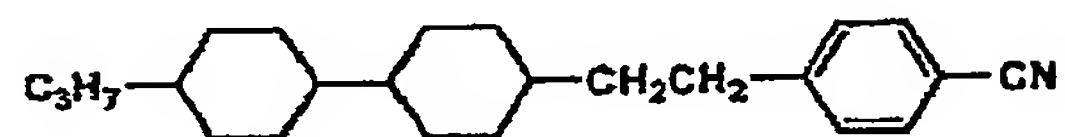
12



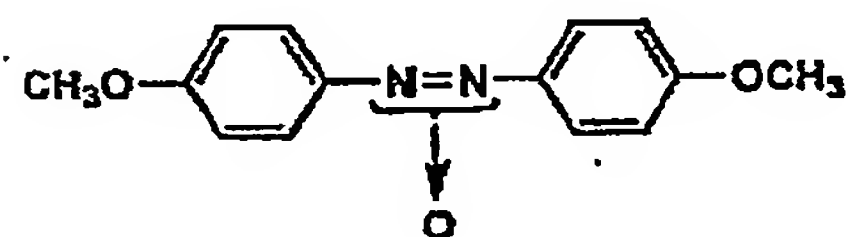
13



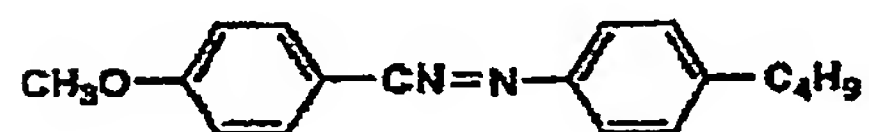
14



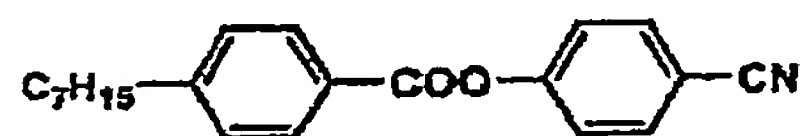
15



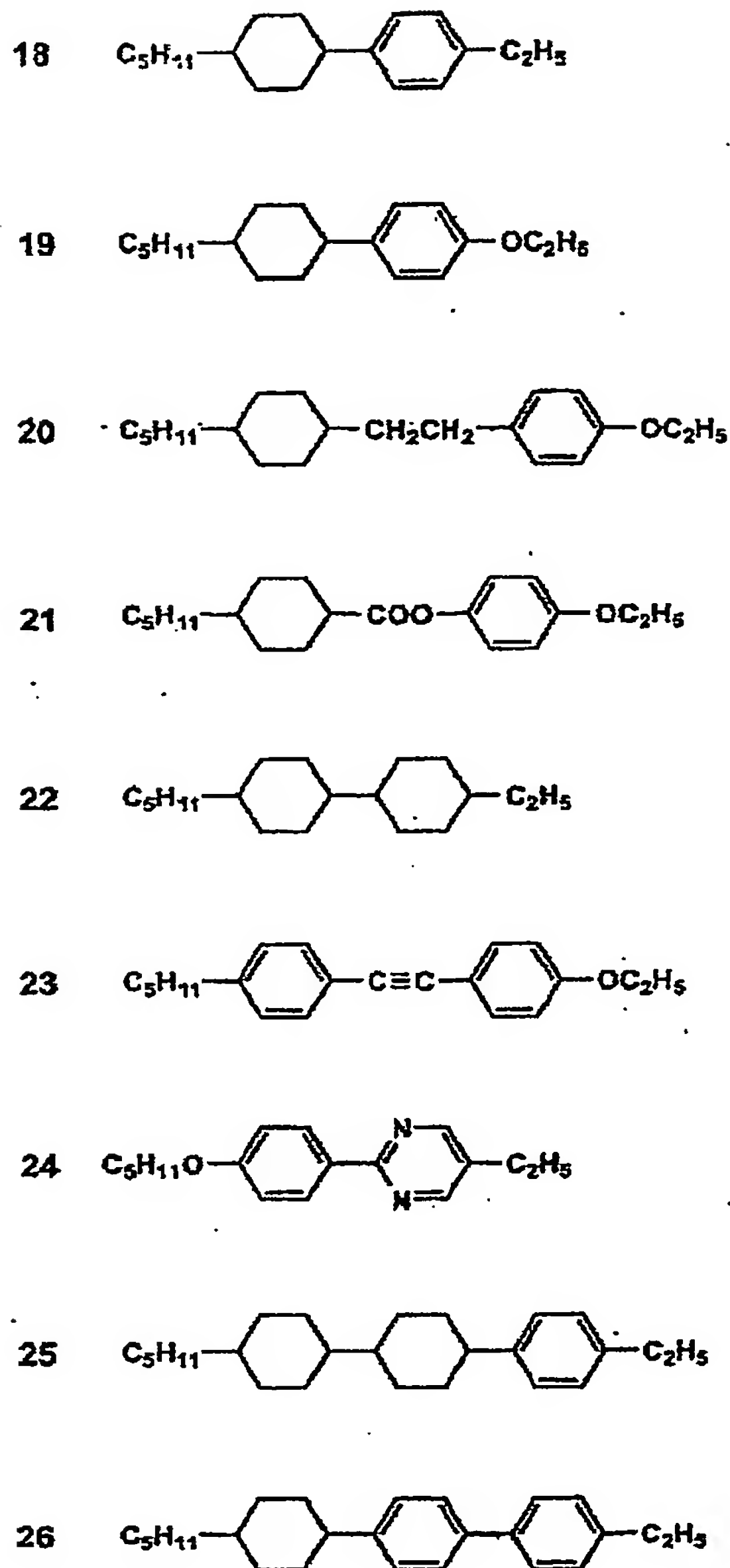
16



17



화학식 3



상기한 구체에 외에 액정 화학: 계간 화학 총설 No.22, 1994, 일본 화학회편 (학회 출판 센터), 42, 44쪽에 예를 들고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기에 기재된 양의 일축성을 나타내는 막대형 액정성 화합물은 TN 셀에 사용하는 통상의 막대형 네마틱 액정 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명에 관한 막대형 액정성 화합물로서는, 네마틱 액정상을 발현하는 것이 바람직하게 사용된다.

이축성의 액정성 화합물의 구체에로서는, 예를 들면 유기 합성 화학, 제49권: 제5호 (1991)의 124내지 143쪽에 기재된 화합물, D. W. Bruce 등의 연구 보고 [AN EU-SPONSORED OXFORD WORKSHOP ON BIAXIAL NEMATICS (St Benet's Hall, University of Oxford 20-22 December, 1996), p 157-293], S. CHANDRASEKHAR 등의 연구 보고 [A Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystal; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, Vol. 165, pp. 123-130], O. Demus, J. Goodby 등의 저서 [Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II, pp 933-943: WILEY-VCH사 간행] 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

본 발명에 관한 액정성 고분자에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 양 또는 음의 고유 복굴절 값을 갖는 것이 바람직하다. 상세한 것은 'LIQUID CRYSTALS, 1989, Vol. 5, NO. 1, pp. 159-170'에 기재되어 있다.

본 발명에 관한 액정성 고분자는 크게 나누면, 상술한 바와 같이 메소겐기의 삽입형으로서 주쇄형, 측쇄형



이 있다. 또한, 서모트로픽(thermotropic)과 라이오토로픽(lyotropic)으로도 분류할 수 있다.

본 발명에 관한 액정성 고분자로서는 특별히 제한되지 않지만, 네마틱 액정을 발현하는 것이 바람직하다. 또한, 배향성의 점에서 측쇄형이 바람직하고, 배향 고정성의 점에서 서모트로픽이 바람직하다. 측쇄형 액정성 고분자에서 사용되는 골격은 비닐형 중합체, 폴리실록산, 폴리펩티드, 폴리포스파젠, 폴리에틸렌아민, 셀룰로오스 등이 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서는 액정성 화합물 대신에 액정성을 갖지 않는 복굴절성을 갖는 화합물을 사용할 수 있으며, 이 때의 광학 이방축의 가시 영역에서의 투과율은 80 % 이상이 바람직하다. 예를 들면, 액정성을 발현하지 않고, 시아노기나 니트로기, 할로겐 등의 극성기를 갖는 화합물을 폴링 처리함으로써 동등한 광학적 성질을 갖게 할 수도 있다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체는 액정 표시 장치에 삽입되어 옥외에서 사용되는 경우도 많기 때문에 자외선을 차단하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 그러한 관점에서 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체는 자외선 흡수제를 함유하는 것이 바람직하다.

자외선 흡수제로서는 액정 열화의 점에서 파장 370 nm 이하의 자외선 흡수능이 우수하고, 동시에 양호한 액정 표시성의 점으로부터 파장 400 nm 이상의 가시광 흡수가 가급적 적은 것이 바람직하게 사용된다. 특히, 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하일 필요가 있으며, 자외선 흡수제의 첨가량은 지방산 셀룰로오스 에스테르에 대하여 질량으로 0.5 내지 5 %가 바람직하고, 0.6 내지 2.0 %가 보다 바람직하다.

이러한 목적으로 사용되는 자외선 흡수제는 가시광 영역에 흡수가 없는 것이 바람직하며, 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 살리실산 에스테르계 화합물 등을 들 수 있다.

이러한 예로서는 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 4-도데실옥시-2-히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 살리실산 페닐, 살리실산 메틸 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서는 이들 자외선 흡수제 중 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 다른 2종 이상의 자외선 흡수제를 함유할 수도 있다.

자외선 흡수제의 첨가 방법은 알콜이나 메틸렌클로라이드, 디옥솔란 등의 유기 용매에 자외선 흡수제를 용해하고 나서 도프에 첨가하거나, 또는 직접 도프 조성 중에 첨가할 수도 있다. 무기 분체와 같이 유기 용제에 용해되지 않는 것은 유기 용제와 셀룰로오스 에스테르 중에 데졸 바 또는 샌드 밀을 사용하여 분산시키고 나서 도프에 첨가한다.

본 발명에서의 자외선 흡수제의 사용량은 셀룰로오스 에스테르에 대한 질량으로 0.1 내지 2.5 %, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 %, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.0 %이다. 자외선 흡수제의 사용량이 2.5 %보다 많으면 투명성이 나빠지는 경향이 있어 바람직하지 않다.

또한, 필름의 내열성을 향상시킬 목적에서는 입체장애 페닐계 화합물이 바람직하게 사용되며, 이러한 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 질량 비율로 1 ppm 내지 1.0 %가 바람직하고, 10 내지 1000 ppm이 더욱 바람직하다.

또한, 그 밖에 칼슘, 마그네슘 등의 알칼리 토금속염 등의 열안정제를 첨가할 수도 있다.

상기한 것 외에 추가로 대전 방지제, 난연제, 미끄럼제 등도 적절하게 첨가할 수 있다.

또한, 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체는 편광판 사이에 배치되기 때문에 이상한 굴절광을 발생시키는 이물질은 성능 열화의 원인이 된다. 이러한 점에서 이른바 휘점(輝点)형의 이상이 문제가 된다.

본 발명에 있어서, 편광 크로스니콜 상태로 인식되는 휘점이란, 2장의 편광판을 직교(크로스니콜) 상태로 하고, 그 사이에 셀룰로오스 에스테르 필름을 두어 관측되는 것을 말한다. 이러한 휘점은 편광 크로스니콜 상태에서는 암시야 중에서 휘점 부분만 빛나게 관찰되기 때문에 쉽게 그 크기와 개수를 식별할 수 있다.

휘점의 개수로서는 면적  $250 \text{ mm}^2$  당 편광 크로스니콜 상태에서 인식되는 크기 5 내지  $50 \mu\text{m}$ 의 휘점이 200개 이하,  $50 \mu\text{m}$  이상의 휘점이 0개인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 5 내지  $50 \mu\text{m}$ 의 휘점이 100개 이하이다. 이러한 휘점이 많으면 액정 표시 장치 화상에 중대한 악영향을 미친다.

본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조 방법에 대하여 설명한다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조 방법으로서 도프액을 지지체 상에 유연, 제막하고, 얻어진 필름을 지지체로부터 박리한 후, 장력을 가하여 건조 영역 사이를 반송(搬送)시키면서 건조하는 용액 유연 제막법이 바람직하다. 하기에 용액 유연 제막법에 대하여 설명한다.

(1) 용해 공정: 셀룰로오스 에스테르 절편에 대해 양용매를 주로 포함하는 유기 용매에 용해 가마 중에서 상기 절편을 교반하면서 용해시키고, 셀룰로오스 에스테르 용액(도프)을 형성하는 공정이다. 용해에는 상압에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이하에서 행하는 방법, 주용매의 비점 이상에서 가압하여 행하는 방법, J.M.G. Cowie 등에 의한 Makromol. chem. 143권, 105쪽(1971)에 기재되어 있고, 또한 일본 특개평 9-95544호 및 9-95557호 공보에 기재되어 있는 저온에서 용해하는 냉각 용해법, 고압에서 행하는 방법 등 여러가지 용해 방법이 있다. 용해 후 도프를 여과재로 여과하고, 탈포시켜 펌프로 다음 공정에 보낸다.

(2) 유연 공정: 도프를 가압형 정량 기어 펌프를 통해 가압 다이에 송액하고, 유연 위치에 있어서 무한히 이송되는 무한 금속 벨트 또는 회전 금속 드럼의 유연용 지지체(이하, 간단히 지지체라고도 함) 상에 가압 다이로부터의 도프를 유연하는 공정이다. 유연용 지지체 표면은 경면으로 되어 있다. 그 밖의 유연

방법으로서는 유연된 도프막을 블레이드로 막 두께를 조절하는 닥터 블레이드법, 또는 역회전하는 롤로 조절하는 리버스 롤 코터에 의한 방법 등이 있지만, 구급 부분의 슬릿 형상을 제조할 수 있고 막 두께를 쉽게 균일화할 수 있는 가압 다이가 바람직하다. 가압 다이에는 코트 행거 다이 및 T 다이 등이 있는데, 모두 바람직하게 사용된다. 제막 속도를 올리기 위해서 가압 다이를 유연용 지지체 상에 2기 이상 설치하고, 도프량을 분할하여 중층으로 할 수도 있다.

(3) 용매 증발 공정: 웹 (유연용 지지체 상에 도프를 유연한 후의 도프막을 웹이라고 함)을 유연용 지지체 상에서 가열하여 용매를 증발시키는 공정이다. 용매를 증발시키기 위해서는 웹측에서 바람을 블로잉시키는 방법 및(또는) 지지체 이면에서 액체에 의해 전열시키는 방법, 복사열에 의해 표리에서 전열하는 방법 등이 있지만, 이면 액체 전열 방법이 건조 효율이 좋아 바람직하다. 또한, 이들을 조합하는 방법도 바람직하다.

(4) 박리 공정: 지지체 상에서 용매가 증발한 웹을 박리 위치에서 박리하는 공정이다. 박리된 웹은 다음 공정으로 보내진다. 박리하는 시점에서의 웹의 잔류 용매량 (하기 식)이 지나치게 크면 박리되기 어렵거나, 반대로 지지체 상에서 충분히 건조시키고 나서 박리하면 도중에 웹의 일부가 박리되기도 한다.

제막 속도를 올리는 방법 (잔류 용매량이 될 수 있는 한 많을 때 박리하기 때문에 제막 속도를 올릴 수 있음)으로서, 잔류 용매가 많아도 박리할 수 있는 겔 유연법 (겔 캐스팅)이 있다.

그것은 도프 중에 셀룰로오스 에스테르에 대한 빈용매를 첨가하여 도프 유연한 후, 겔화하는 방법, 지지체의 온도를 낮춰 겔화하는 방법 등이 있다. 또한, 도프 중에 금속염을 첨가하는 방법도 있다. 지지체 상에서 겔화시켜 막을 강하게 함으로써 박리를 빠르게 하여 제막 속도를 올릴 수 있는 것이다. 잔류 용매량이 보다 많은 시점에서 박리하는 경우, 웹이 지나치게 부드러우면 박리시 평면성이 손상되거나, 박리 장력에 의해 당겨지거나, 세로줄이 생기기 쉬워 경제 속도와 품질의 균형 상태에서 박리 잔류 용매량이 결정된다.

(5) 건조 공정: 지그재그형으로 배치한 롤에 웹을 교대로 통과시켜 반송하는 건조 장치 및(또는) 클립으로 웹의 양끝을 클립하여 반송하는 텐터 장치를 사용하여 웹을 건조하는 공정이다. 건조 수단은 웹 양면에 열풍을 블로잉시키는 것이 일반적이지만, 바람 대신에 마이크로 웨이브를 쏘여 가열하는 수단도 있다. 너무 급격한 건조는 완성된 필름의 평면성을 손상시키기 쉽다. 고온에 의한 건조는 잔류 용매가 8 질량% 이하 정도에서 행하는 것이 바람직하다. 전체를 통해서 통상 건조 온도는 40 내지 250 °C이고, 70 내지 180 °C가 바람직하다. 사용하는 용매에 따라 건조 온도, 건조 풍량 및 건조 시간이 다르며, 사용 용매의 종류, 조합에 따라 건조 조건을 적절하게 선택할 수 있다.

유연용 지지체면에서 박리한 후의 건조 공정에서는, 용매 증발에 의해 웹은 폭 방향으로 수축하려고 한다. 고온에서 급격하게 건조할 수록 수축이 커진다. 이 수축을 가능한 한 억제하면서 건조하는 것이 완성된 필름의 평면성을 양호하게 하기 때문에 바람직하다. 이러한 관점에서, 예를 들면 일본 특개소 62-46625호 공보에 개시되어 있는 바와 같이 건조 전체 공정 또는 일부 공정에서 폭 방향으로 웹의 폭 양끝을 클립으로 유지하면서 건조시키는 방법 (텐터 방식)이 바람직하다.

(6) 권취 공정: 웹의 잔류 용매량이 질량으로 2 % 이하가 되고 나서 필름으로서 권취하는 공정이다. 잔류 용매량을 0.4 % 이하로 함으로써 치수 안정성이 양호한 필름을 얻을 수 있다. 권취 방법은 일반적인 것을 사용할 수 있으며, 정 토크(torque)법, 정 장력법, 테이퍼 장력법, 내부 응력이 일정한 프로그램 장력 조절법 등이 있으며, 이들을 나누어 사용할 수 있다.

지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 막 두께 조절에는 원하는 두께가 되도록 도프 농도, 펌프의 송액량, 다이의 구급 슬릿 간극, 다이의 압출 압력, 유연용 지지체 속도를 조절하는 것이 바람직하다. 또한, 막 두께를 균일하게 하는 수단으로서, 막 두께 검출 수단을 사용하여 프로그램된 피드백 정보를 상기 각 장치에 피드백시켜 조절하는 것이 바람직하다.

용액 유연 제막법을 통한 유연 직후에서 건조까지의 공정에 있어서, 건조 장치 내의 분위기를 공기로 할 수도 있지만, 질소 가스나 탄산 가스 등의 불활성 가스 분위기에서 행할 수도 있다. 단, 건조 분위기 중의 증발 용매의 폭발 한계의 위험성은 항상 고려되어야 하는 것은 물론이다.

본 발명에 관한 광학적으로 이축성의 성질을 갖는 셀룰로오스 에스테르 지지체는 광학적으로 이축성을 나타내는  $(n_x > n_y > n_z)$ 의 관계를 나타냄 배향을 얻기 위한 모든 방법을 취할 수 있지만, 가장 효과적으로 행하는 방법 중 하나로서 연신 방법을 취할 수 있다.

본 발명의 광학 보상 필름에서는 그 제조시에 후술하는 필름 중의 잔류 용매를 조절함으로써 고온이 아니어도 연신이 가능하지만, 이 방법을 사용하지 않는 경우에는 고온에서 연신할 수도 있다. 고온에서 연신하는 경우, 연신 온도로서는 셀룰로오스 에스테르의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 연신하게 되는데, 상술한 가소제에서는 그 효과가 떨어져 연신성을 충분하게 얻지 못하는 경우가 있다. 고온에서도 충분한 연신성을 부여할 수 있는 가소제가 필요한데, 이러한 가소제로서는 불휘발성을 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있는 것을 발견하였다. 불휘발성 가소제란, 200 °C에서의 증기압이 1330 Pa 이하의 화합물이고, 매우 낮은 증기압을 가지며, 동시에 낮은 휘발도를 갖는 성질의 것이다. 보다 바람직하게는 증기압 665 Pa 이하, 더욱 바람직하게는 133 Pa 이하이다. 예를 들면 아릴렌비스(디아릴포스페이트)에스테르가 바람직하다. 그 외, 인산 트리크레실 (38.6 Pa, 200 °C), 트리멜리트산 트리스(2-에틸헥실) (66.5 Pa, 200 °C) 등도 바람직하게 사용된다. 또는, 일본 특표평 6-501040호에 기재되어 있는 불휘발성 인산 에스테르도 바람직하게 사용된다. 그 외 폴리에스테르, 아크릴 수지, 폴리아세트산 비닐을 포함하는 공중합체 등의 중합체 또는 올리고머 등의 고분자량 가소제도 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우, 가소제의 함유량은 셀룰로오스 에스테르에 대하여 0.1 내지 30 질량%가 바람직하고, 특히 0.5 내지 15 질량%가 바람직하다. 이와 같이 가소제를 사용함으로써 고온에서의 셀룰로오스 에스테르의 연신성을 향상시킬 수 있고, 특히, 필름의 면 품질이나 평면성이 우수한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체를 생산성 좋게 제조할 수 있다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 광학적으로 이축성을 부여하는 방법으로서, 상기에



기술한 바와 같이 용제를 함유한 상태에서 연신 조작을 행하는 방법을 바람직한 방법 중 일례로서 사용할 수 있다. 이하, 그 연신 방법에 대하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조에 있어서, 셀룰로오스 에스테르 용해 도프액을 유연용 지지체에 유연한 후, 이어서 유연용 지지체로부터 박리한 웹(필름)을 웹 중의 잔류 용매량이 10 내지 100 질량%의 범위에 있을 때 한쪽 이상의 방향에서 1.0 내지 4.0배 연신하는 것이 바람직하다.

또한, 잔류 용매량은 하기 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{잔류 용매량 (질량\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

여기에서, M은 웹의 임의 시점에서의 질량, N은 M을 110 °C에서 3시간 건조시켰을 때의 질량이다.

웹 중의 잔류 용매량이 지나치게 많으면 연신 효과를 얻지 못하며, 또한 지나치게 적으면 연신이 현저하게 곤란해지고, 웹의 파단이 발생하는 경우가 있다. 웹 중의 잔류 용매량의 더욱 바람직한 범위는 10 질량% 내지 50 질량%, 특히 20 질량% 내지 40 질량%가 가장 바람직하다. 또한, 연신 배율이 지나치게 작으면 충분한 위상차를 얻지 못하고, 지나치게 크면 연신이 곤란해져 파단이 발생하는 경우가 있다. 연신 배율의 더욱 바람직한 범위는 1.0배 내지 3.5배의 범위이다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르를 사용하여 용액 유연 제막한 것은 특정한 범위의 잔류 용매량이라면 고온에서 가열하지 않아도 연신이 가능한데, 건조와 연신을 겸하면 공정이 짧게 끝나기 때문에 바람직하다. 그러나, 웹의 온도가 지나치게 높으면 가소제가 휘산되기 때문에 실온(15 °C) 내지 160 °C 이하의 범위가 바람직하다.

또한, 서로 직교하는 2축 방향으로 연신하는 것은, 필름의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 를 본 발명의 범위에 넣기 위해 유효한 방법이다. 예를 들면 유연 방향으로 연신했을 경우, 폭 방향의 수축이 지나치게 크면  $N_z$ 의 값이 지나치게 커지게 된다. 이 경우, 필름의 폭 수축을 억제 또는 폭 방향으로 연신함으로써 개선할 수도 있다. 폭 방향으로 연신하는 경우, 폭 방향에서 굴절률에 분포가 생기는 경우가 있다. 이것은 텐터법을 사용한 경우에 보여지는데, 폭 방향으로 연신함으로써 필름 중앙부에 수축력이 발생하고, 단부는 고정되어 있기 때문에 생기는 현상으로 이른바 보잉 현상이라고 불리우는 것이다. 이 경우에도 유연 방향으로 연신함으로써 보잉 현상을 억제할 수 있고, 폭의 위상차 분포를 적게 개선할 수 있는 것이다.

또한, 서로 직교하는 2축 방향으로 연신함으로써 얻어지는 필름의 막 두께의 변동을 감소시킬 수 있다. 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 막 두께 변동이 지나치게 크면 위상차의 얼룩이 생기며, 광학 보상 필름으로서 사용했을 때 착색 등의 문제가 발생한다. 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 막 두께 변동은  $\pm 3\%$ , 또한  $\pm 1\%$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이상과 같은 목적에 있어서 서로 직교하는 2축 방향으로 연신하는 방법이 유효하며, 서로 직교하는 2축 방향의 연신 배율은 각각 0.8 내지 4.0배, 0.4 내지 1.2배의 범위로 하는 것이 바람직하다.

웹을 연신하는 방법에는 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 복수개의 롤에 주속차(周速差)를 주고, 그 사이에서 롤 주속차를 이용하여 종 방향으로 연신하는 방법, 웹의 양끝을 클립이나 핀으로 고정하고, 클립이나 핀의 간격을 진행 방향으로 넓혀 종 방향으로 연신하는 방법, 마찬가지로 횡 방향으로 넓혀 횡 방향으로 연신하는 방법, 또는 중형 동시로 넓혀 중형 양 방향으로 연신하는 방법 등을 들 수 있다. 물론 이들의 방법은 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이른바 텐터법의 경우, 선형 드라이브 방식으로 클립 부분을 구동하면 매끄러운 연신을 행할 수 있으며, 파단 등의 위험성을 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

이상과 같이 하여 얻어진 필름은 최종 마무리 필름의 잔류 용매량으로 2 질량% 이하, 나아가 0.4 질량% 이하인 것이 치수 안정성이 양호한 필름을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 배향층에 대하여 설명한다.

본 발명에서 사용되는 배향층은 일반적으로 투명 지지체 상 또는 하도층 상에 설치되는 것이 바람직하다. 배향층은 그 위에 설치되는 액정성 화합물의 배향 방향을 설정하도록 기능한다. 그리고, 이 배향이 광학 보상 필름으로부터 기울어진 광축을 제공한다. 배향층은 광학 이방층에 배향성을 부여할 수 있는 것이면 어떠한 층이라도 좋다.

본 발명에서 사용되는 배향층은 지지체 상에 도설 등에 의해 설치할 수도 있고, 지지체 자체의 표면 개질에 의해 형성할 수도 있으며, 표면 개질에 의해 얻어지는 경우에는 그 개질된 부분(표면 영역이라고도 함)을 배향층이라고 부르는 경우가 있다.

배향층의 바람직한 예로서는 유기 화합물(바람직하게는 중합체)의 러빙 처리된 층, 무기 화합물의 사방(斜方) 증착층 및 마이크로 그루브(groove)를 갖는 층, 또한  $\omega$ -트리코산산, 디옥타데실메틸암모늄클로라이드 및 스테아릴산 메틸 등의 랭뮤어·블로젯법(LB 막)에 의해 형성되는 누적막, 또는 전장 또는 자장 부여에 의해 유전체를 배향시킨 층을 들 수 있다.

배향층 형성용 유기 화합물로서는, 예를 들면 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산/메타크릴산 공중합체, 스티렌/말레이미드 공중합체, 폴리비닐알콜, 폴리(N-메틸올아크릴아미드), 스티렌/비닐톨루엔 공중합체, 클로로술폰화폴리에틸렌, 니트로셀룰로오스, 폴리염화비닐, 염소화폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드, 아세트산 비닐/염화비닐 공중합체, 에틸렌/아세트산 비닐 공중합체, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리카보네이트 등의 중합체 및 실란 커플링제 등의 화합물을 들 수 있다. 바람직한 중합체의 예로서는 폴리이미드, 폴리스티렌, 스티렌 유도체의 중합체, 젤라틴, 폴리비닐알콜 및 알킬기(탄소 원자수 6 이상이 바람직함)를 갖는 알킬 변성 폴리비닐알콜을 들 수 있다. 이들 중합체층을 배향 처리함으로써 얻어지는 배향층의 액정성 화합물을 비스듬하게 배향시킬 수 있다.

그 중에서도, 알킬 변성의 폴리비닐알콜이 특히 바람직하며, 액정성 화합물을 균일하게 배향시키는 능력이 우수하다. 이것은 배향층 표면의 알킬쇄와 액정성 화합물의 알킬쇄와의 강한 상호 작용 때문이라고 추측된다. 또한, 알킬기는 탄소 원자수 6 내지 14가 바람직하고, 또한  $-S-$ ,  $-(CH_3)C(CN)-$  또는  $-(C_2H_5)N-CS-$

S-를 통해 폴리비닐알콜에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 상기 알킬 변성 폴리비닐알콜은 말단에 알킬기를 갖는 것이며, 비누화도 80 % 이상, 중합도 200 이상이 바람직하다. 또한, 상기 측쇄에 알킬기를 갖는 폴리비닐알콜은 구라레(주) 제조의 MP103, MP203, R1130 등의 시판품을 이용할 수 있다.

또한, LCD의 배향층으로서 널리 사용되고 있는 폴리이미드막 (바람직하게는 불소 원자 함유 폴리이미드)도 유기 배향층으로서 바람직하다. 이것은 폴리아미드산 (예를 들면, 히타치 가세이(주) 제조의 LQ/LX 시리즈, 닛산 가가꾸(주) 제조의 SE 시리즈 등)을 지지체면에 도포하고, 100 내지 300 °C에서 0.5 내지 1시간 소성한 후 러빙함으로써 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 배향층은 상기 중합체에 반응성기를 도입함으로써 또는 상기 중합체를 이소시아네이트 화합물 및 에폭시 화합물 등의 가교제와 함께 사용하고, 이러한 중합체를 경화시킴으로써 얻어지는 경화막인 것이 바람직하다.

또한, 상기 러빙 처리는 LCD의 액정 배향 처리 공정으로서 널리 이용되고 있는 처리 방법을 이용할 수 있다. 즉, 배향층 표면을 종이나 가제, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 사용하여 일정 방향으로 문지름으로써 (러빙) 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로는 길이 및 굵기가 균일한 섬유를 평균적으로 식모한 천 등을 사용하여 복수회 정도 러빙함으로써 실시되며, 이에 따라 러빙 조작을 바람직하게 행할 수 있다.

또한, 무기 사방 증착막의 증착 물질로서는  $\text{SiO}_2$ 를 대표로 하여  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  등의 금속 산화물, 또는  $\text{MgF}_2$  등의 불화물, 또한 Au, Al 등의 금속을 들 수 있다. 또한, 금속 산화물은 고유전율의 것이면 사방 증착 물질로서 사용할 수 있으며, 상기로 한정되지 않는다. 무기 사방 증착막은 증착 장치를 사용하여 형성할 수 있다. 필름(지지체)를 고정하여 증착하거나, 또는 긴 필름을 이동시켜 연속적으로 증착함으로써 무기 사방 증착막을 형성할 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 배향층은 이러한 임의의 조합이 가능하며 특별히 한정되지 않지만, 이러한 배향층과 액정성 화합물의 조합을 선택함으로써 후술하는 바와 같이 광학 보상 필름의 두께 방향에 대하여 기반면과 일정 각도 (틸트각)를 얻을 수 있다.

그 외, 액정성 화합물을 배향시키는 수단으로서 자장 또는 전장이 사용되지만, 특히 본 발명과 같이 액정 분자를 비스듬하게 배향시키는 수단으로서 자장이 바람직하다. 따라서, 고분자 매트릭스에 액정성 화합물을 혼합하여 고분자 매트릭스 중에 액정 분자를 분산시키고, 이것을 지지 광학 보상 필름 상에 도포하여 지지 광학 보상 필름 표면의 법선 방향에 대하여 각도를 이루어 외부 자장을 가함으로써 액정 분자를 그 방향으로 배향시킬 수 있다. 이 경우, 자장 강도는 500 G 이상인 것이 바람직하지만, 액정의 고유 점도가 낮은 것은 500 G 이하의 자장에서도 배향할 수 있다.

러빙 방법에는 소정 형상의 마스크를 이동시키면서 러빙하는 마스크 러빙에 의한 방법 (K. Takatori et. al., 'A Complementary T LCD with Wide-Viewing Angle Grayscale', Japa Display' 92, pp 591), 복수의 배향막 재료의 도포에 의한 방법 (T. Kamada et. al., 'Wide Viewing Angle Full-Color TFT LCDs', Japa Display' 92, pp 886) 등이 있다. 마스크 러빙에 의한 방법과 복수의 배향막 재료를 도포하는 방법은 공정 및 프로세스가 복잡하다.

또한, 이러한 방법은 배향막을 형성했을 때 액정의 기울기 각도 (소위 프리틸트각)를 변화시켜 대칭인 2개의 프리틸트각을 형성할 뿐, 배향 방향이 단일하기 때문에 시야각 개선은 소정 방향으로 한정된다.

러빙법 이외의 액정 배향 제어 방법으로서  $\text{SiO}$  등의 사방 증착막을 사용하는 사방 증착법 (일본 특개소 56-66826호 등) 외에 포토리소그래피 등의 방법으로 배향막 표면에 격자형 요철을 형성하는 포토리소법 (일본 특개소 60-60624호 등), 기판 상으로의 누적시 끌어올리는 방향으로 고분자쇄를 배향시키는 LB막 법 (일본 특개소 62-195622호 등), 이온 등을 비스듬하게 조사하는 이온 조사법 (일본 특개평 3-83017호 등), 액체를 비스듬하게 고속으로 분사하는 고속 액체 제트법 (일본 특개소 63-96631호), 열음 조각을 비스듬하게 분사하는 아이스 블라스팅법 (일본 특개소 63-96630호), 고분자 표면에 액시머 레이저 등을 조사하여 주기적인 줄무늬 모양을 형성하는 액시머 레이저법 (일본 특개평 2-196219호 등), 열가소성 재료형을 전자선으로 주사하여 미세한 요철을 형성하는 전자선 주사법 (일본 특개평 4-97130호 등), 도포한 배향막 용액에 원심력을 작용시켜 고분자쇄를 배향시키는 원심법 (일본 특개소 63-213819호), 이미 배향 처리된 기재를 압착함으로써 배향능을 전사하는 스탬프법 (일본 특개평 6-43457호 등), Y. Toko 등에 의한 키랄제를 첨가함으로써 트위스트시키는 랜덤 배향법 (J. Appl. Phys. A74(3), p 2071 (1993)), 하세가와 등에 의한 폴리이미드막을 편광 자외광으로 광분해하는 광분해법 (액정 토론회 예고집, p232 (기사 번호 26604) (1994)), 또는, 히드록시규산 비닐 중합체를 편광 자외광으로 광이량화 반응을 이용하는 방법 등이 제안되어 있다.

본 발명의 광학 보상 필름의 배향 상태는 여러가지 액정층의 접촉면 (예를 들면, 지지체 또는 공기면) 표면 에너지나, 혼합하는 액정성 화합물 종류의 조합에 의해, 그러한 이른바 하이브리드 배향을 이루고, 그 경사 정도도 변화하기 때문에, 이들 인자에 의해 조절할 수 있다.

예를 들면, 지지체측의 상기 막대형 구조 단위의 경사각은 상술한 바와 같이 일반적으로 본 발명에서 사용하는 액정성 화합물 또는 배향막 재료를 선택함으로써 또는 러빙 처리 방법을 선택함으로써 조정할 수 있다. 또한, 표면측 (공기측)의 액정 구조 단위의 경사각은 일반적으로 본 발명에서 사용하는 액정성 화합물 또는 이들과 함께 사용하는 다른 화합물 (예, 가소제, 계면 활성제, 중합성 단량체 및 중합체)을 선택함으로써 조정할 수 있다. 또한, 경사각의 변화 정도도 상기 선택에 의해 조정할 수 있다.

상기에 기재된 배향층 중에서도 본 발명에 관한 액정성 화합물을 네마틱 하이브리드 배향으로 형성시키기 위해 바람직한 배향층으로서, 러빙 폴리이미드 함유 배향층, 러빙 폴리에테르술폰 함유 배향층, 러빙 폴리페닐렌술폰 함유 배향층, 러빙 폴리에틸렌테레프탈레이트 함유 배향층, 러빙 폴리에틸렌나프탈레이트 함유 배향층, 러빙 폴리아릴레이트 함유 배향층, 셀룰로오스계 플라스틱 함유 배향층을 들 수 있다.

이어서, 본 발명에 관한 액정성 화합물 배향의 고정화에 대해서 설명한다.

본 발명에 있어서는, 광학 보상 필름의 광학 보상층을 보다 안정한 것으로 하기 위해서 액정성 화합물을 배향한 후 고정화하는 것이 행해진다. 본 발명에 관한 액정성 화합물은 배향 고정을 위해 저분자 액정기



리, 또는 고분자 매트릭스와 저분자 액정과 가교를 위해, 상기와 같은 저분자 액정 말단에 불포화 결합을 갖는 치환기, 활성 수소를 갖는 치환기 등의 반응성 치환기를 갖는 것이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 관한 액정성 화합물의 배향 상태를 고정화하기 위한 방법으로서, 통상 알려진 모든 방법을 이용할 수 있다. 통상, 배향 고정은 배향과 동시에 행해지는 것이 바람직하다. 예를 들면, 본 발명에 관한 저분자 또는 고분자 액정성 화합물을 액정상 발현 온도 (예를 들면, 실온 이상, 100 °C 이하 등, 액정 종류에 의함)의 범위로 유지하여 액정층을 형성하고, 이것을 기판 상에서 배향시켜 신속히 실온까지 냉각함으로써 배향은 고정된다. 또는, 본 발명에 관한 액정성 화합물 및 다른 화합물을 용제에 용해한 용액을 배향층 상에 도포하고, 건조하며 이어서 네마틱상 형성 온도까지 가열하고, 그 후 배향 상태 (네마틱상)를 유지하여 고정화하고 냉각함으로써 얻을 수 있다. 또는 본 발명에서 사용하는 액정성 화합물 및 다른 화합물 (또는, 예를 들면 중합성 단량체, 광중합 개시제)을 용제에 용해한 용액을 배향막 상에 도포하여, 건조하고 이어서 네마틱상 형성 온도까지 가열한 후 중합시켜 (UV광 조사 등에 의해) 더욱 냉각함으로써 얻을 수 있다. 이러한 배향 고정화 과정에 있어서, 네마틱상 형성 온도로 가열하고, 유지, 고정할 때 미리 등방상 전이점보다 높은 온도를 나타내는 온도 범위로 유지하고, 그 후 네마틱상 형성 온도까지 강하시키는 것이 배향의 균일성을 확보하는 점에서 매우 바람직하다.

또한, 그 밖에 배향을 고정하는 방법으로서, 불포화 결합을 갖는 액정성 화합물을 사용하여 배향시킴과 동시에 또는 배향시키기 전에 미리 광중합 개시제 또는 열중합 개시제를 첨가하여 광 또는 열에 의해 중합시키고, 액정 분자의 배향을 고정하는 방법, 액정성 화합물 분자 말단에 불포화 결합을 갖는 치환기, 활성 수소를 갖는 치환기 등의 반응성 치환기를 갖는 액정성 화합물 분자를 사용하고, 이 반응성 치환기를 갖는 액정성 화합물과 고분자 매트릭스를 열, 광 또는 pH 변화에 의해 반응시켜 배향을 고정화하는 방법, 반응성 치환기를 갖는 액정성 화합물들을 개개의 액정 도메인 중에서 가교함으로써 배향을 고정하는 방법 등을 들 수 있지만, 본 발명은 상기 기재된 방법에 한정되지 않고, 여러가지 공지된 기술을 적용할 수 있다.

상기 기재된 열중합 개시제의 예로서는 아조 화합물, 유기 과산화물, 무기 과산화물, 술폰산류 등을 들 수 있으며, 또한 광중합 개시제의 예로서는 벤조페논류, 아세토펜류, 벤조인류, 티오크산톤류 등을 들 수 있다.

상기 가소제, 계면 활성제 및 중합성 단량체로서는, 본 발명에서 사용하는 액정성 화합물과 상용성을 가지며, 상술한 본 발명에 관한 액정성 화합물의 경사각변화를 제공하거나, 또는 배향을 저해하지 않으면 어떠한 화합물이라도 사용할 수 있다. 그 중에서 중합성 단량체 (예, 비닐기, 비닐옥시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 갖는 화합물)가 바람직하다. 상기 화합물은 본 발명의 액정성 화합물에 대하여 일반적으로 1 내지 50 질량% (바람직하게는 5 내지 30 질량%)의 양으로 사용된다.

상기 중합체로서는 본 발명의 액정성 화합물과 상용성을 가지며, 본 발명의 액정성 화합물에 경사각 변화를 제공하지 않으면 어떠한 중합체라도 사용할 수 있다. 중합체의 예로서는 셀룰로오스 에스테르를 들 수 있다. 셀룰로오스 에스테르의 바람직한 예로서는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 히드록시프로필 셀룰로오스 및 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트를 들 수 있다. 상기 중합체는 본 발명의 액정성 화합물의 배향을 저해하지 않도록 본 발명의 액정성 화합물에 대하여 일반적으로 0.1 내지 10 질량% (바람직하게는 0.1 내지 8 질량%, 특히 0.1 내지 5 질량%)의 양으로 사용된다. 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (아세트산 부티르산 셀룰로오스)의 부틸화도는 30 % 이상, 특히 30 내지 80 %의 범위가 바람직하다. 또한, 아세틸화도는 30 % 이상, 특히 30 내지 80 %의 범위가 바람직하다. 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트의 점도 (ASTM D-817-72에 따른 측정에 의해 얻어지는 값)는 0.01 내지 20초의 범위가 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름의 층 구성에 대하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름의 층 구성으로서, 이축성의 지지체 상에 일축성의 액정성 화합물, 특히 양의 일축성 액정성 화합물을 갖는 층이 존재하면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 추가로 1층 이상의 액정층이 존재할 수도 있다. 액정층은 지지체 상에 직접 설치할 수도 있지만, 통상은 배향층을 설치할 수 있다. 2층째 이후의 액정층도 그 밑의 층 (예를 들면 1층째 액정층) 위에 직접 설치할 수도 있지만, 마찬가지로 배향층을 통상적으로 설치할 수도 있다. 액정을 배향시키기 위해 사용되는 배향층과 지지체 사이에는 후술하는 바와 같이 용출 블록층을 설치할 수 있다. 복수층의 액정층이 설치되는 경우에는, 예를 들면 1층째 액정층과 2층째 액정층 사이 (각각의 액정층이 배향층 상에 형성되는 경우에는, 1층째 액정층과 2층째 배향층 사이)에도 용출 블록층을 설치할 수 있다.

이러한 액정층을 설치할 때에는, 그 지지체측 중 어느 1층 (예를 들면 용출 블록층, 또는 배향층)에 대전 방지층을 설치하는 것이 액정의 배향 제어성을 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 즉, 광학 보상 필름을 긴 광학 보상 필름으로서 연속 생산하는 경우, 반송 롤 또는 벨트와의 밀착 및 박리 과정 등에 의해 지지체측이 대전되어 있으면, 액정의 배향성이 흐트러지는 경우가 있다. 이것을 방지하기 위해서 지지체측에 대전 방지층을 설치하는 것이 매우 유효하다. 대전 방지 기능은 지지체측에 부여하는 것이 아니라 액정성 화합물에 첨가할 수 있으며, 그러한 경우에는 액정의 배향성이 실질적으로 흐트러지지 않는 재료, 농도를 선택하는 것이 필요하다.

또한, 지지체의 이면측, 즉 액정층이 설치되어 있지 않은 면에는 미끄럼성 향상, 블록킹 방지 등의 목적을 위해 백 코팅층을 배치할 수 있다. 또한, 이러한 층에는 그 밖에 하드 코팅층, 백 코팅층, 대전 방지층, 반사 방지층, 안티 글레이어층 등을 필요에 따라 조합하여 배치할 수 있다.

본 발명에 관한 용출 블록층에 대하여 설명한다.

본 발명에 있어서는, 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체와 액정성 화합물이 도설되며, 동시에 상기 액정성 화합물의 배향이 고정화된 광학 이방층과의 사이에 상기에 기재된 배향층이 설치될 때, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체와 상기 배향층과의 접착성을 향상시키기 위해서 용출 블록층이 설치되는 것이 바람직하다.

용출 블록층이란, 배향층 및 액정성 화합물을 도설할 때, 이러한 유기 용매를 용매로서 도설할 때, 유기

용매의 존재에 의해 투명 수지 기판으로부터 배향층 또는 액정성 화합물이 존재하는 광학 이방층에 용출물이 확산되는 것을 억제하는 것을 의미한다. 박막으로서 배향층이나 액정성 화합물층을 설치하는 경우, 이러한 화합물의 유기 용매 용액을 제조하고 도포하는 것은 바람직한 수법이다. 그러나, 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 등의 투명 수지 기판은 수지로 구성되며, 가소제를 포함하는 경우가 많다. 수지 또는 가소제를 용해하는 유기 용매가 배향층으로서의 수지 및 액정성 화합물을 용해할 때, 도설에 의해 층간 확산, 층간 혼용을 쉽게 추측할 수 있다.

그 사이에 상술한 유기 용매에 불용 또는 용해되기 어려운 용매에 용해되는 수지를 설치함으로써 상술한 도설시의 층간 확산, 층간 혼용을 억제할 수 있게 된다. 또한, 수지 또는 가소제를 용해하는 유기 용매에 용해되는 화합물이라도 활성선 경화성 수지를 단량체 상태로 투명 기판 상에 도설하여 경화 반응을 행하는 것은, 단순히 수지를 도설하는 것과는 달리 가교 구조가 많은 층을 설치할 수 있고, 배향층으로서의 수지 및 액정성 화합물을 용해할 때 도설에 의한 층간 확산, 오염을 억제할 수 있다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 등의 투명 수지 기판에 수용성 중합체, 예를 들면, 유기산기 함유 중합체를 함유하는 용출 블록층을 설치하는 것은 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체와 배향층과의 접착성 향상의 관점에서 제조상 장점이 크고 효과적이다.

유기산기 함유 중합체는 중합체 측쇄에 유기산기를 갖는 구조를 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 유기산기로서는 예를 들면 -COOH기를 들 수 있다. 이러한 화합물의 예로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 일본 특개평 7-333436호에 기재된 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조를 들 수 있다. -COOH 기의 수소는 암모니아, 알칼리 금속 양이온 (나트륨 양이온, 리튬 양이온)으로 치환될 수도 있다. 유기산기를 갖는 중합체를 구성하는 단량체 단위로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다. 말레산 무수물을 공중합 단량체로서 고분자량화한 후, 산무수환을 개환시켜 유기산기를 얻을 수도 있다.

본 발명에서의 용출 블록층의 한 형태로서 활성선 경화 수지층의 설치가 있다. 활성선은 자외선이 광원이고, 재료를 입수하기 쉬운 점에서 바람직하다.

활성선 경화성 수지는 중합 가능한 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 이소프로페닐기, 에폭시기 등의 중합성기를 2개 이상 갖는 것으로, 활성 에너지선 조사에 의해 가교 구조 또는 망상 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 이들 활성기 중, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 에폭시기가 중합 속도, 반응성의 면에서 바람직하며, 다관능 단량체 또는 올리고머가 바람직하다. 예로서 자외선 경화형의 아크릴 우레탄계 수지, 폴리에스테르 아크릴레이트계 수지, 에폭시 아크릴레이트계 수지, 폴리올 아크릴레이트계 수지가 바람직하게 사용된다.

이러한 수지로서는, 예를 들면 자외선 경화형 아크릴 우레탄계 수지, 자외선 경화형 폴리에스테르 아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트계 수지, 자외선 경화형 폴리올 아크릴레이트계 수지 또는 자외선 경화형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

자외선 경화형 아크릴 우레탄계 수지는 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 이소시아네이트 단량체, 또는 예비 중합체를 반응시켜 얻어진 생성물에 추가로 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 (이하, 아크릴레이트에는 메타크릴레이트가 포함되는 것으로서의 아크릴레이트만을 표시), 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 아크릴레이트계 단량체를 반응시킴으로써 쉽게 얻을 수 있다 (예를 들면 일본 특개소 59-151110호).

자외선 경화형 폴리에스테르 아크릴레이트계 수지는 일반적으로 폴리에스테르폴리올에 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 2-히드록시 아크릴레이트계 단량체를 반응시킴으로써 쉽게 얻을 수 있다 (예를 들면, 일본 특개소 59-151112호).

자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트계 수지의 구체에로서는 에폭시 아크릴레이트를 올리고머로 하고, 여기에 반응성 희석제, 광반응 개시제를 첨가하여 반응시킨 것을 들 수 있다 (예를 들면, 일본 특개평 1-105738호). 이 광반응 개시제로서는 벤조인 유도체, 옥시메톤 유도체, 벤조페논 유도체, 티오크산톤 유도체 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

또한, 자외선 경화형 폴리올아크릴레이트계 수지의 구체에로서는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리올 트리아크릴레이트, 펜타에리트리올 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리올 헥사아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리올 펜타아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 수지는 통상 공지된 광증감제와 함께 사용된다. 또한, 상기 광반응 개시제도 광증감제로서 사용할 수 있다. 구체적으로는 아세토페논, 벤조페논, 히드록시벤조페논, 미틸라케톤,  $\alpha$ -아밀옥시메스테르, 티오크산톤 등 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 또한, 에폭시아크릴레이트계 광반응제 사용시, n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀 등의 증감제를 사용할 수 있다. 도포 건조 후에 휘발하는 용매 성분을 제외한 자외선 경화성 수지 조성물에 포함되는 광반응 개시제 또는 광증감제는 상기 조성물의 0.5 내지 5 질량%인 것이 특히 바람직하다.

자외선 경화성 수지 조성물 도포액의 도포 방법으로서의 그라비아 코터, 스피너 코터, 와이어 바 코터, 롤 코터, 리버스 코터, 압출 코터, 에어 닥터 코터 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다. 자외선을 포함하는 활성선 경화 수지층의 경화 후 막 두께는 0.05  $\mu$ m 이상 30  $\mu$ m 이하가 적당하고, 0.1 내지 15  $\mu$ m가 바람직하다. 이 건조막 두께가 지나치게 얇으면 용출 블록성이 저하되고, 또한 건조막 두께가 지나치게 두꺼우면 광학 보상 필름이 필름 상일 때 겹 버리는 경우가 있다.

일반적으로 용출 블록층의 도포 용매에 대하여 설명한다. 수지 또는 가소제를 용해하는 유기 용매보다도 오히려 이들이 용해되기 어렵거나, 또는 불용인 용매를 용출 블록층의 도포 용매로서 선택하는 것이 본 발명의 목적에 있어 바람직하다.

이 경우의 도포 용매는 물을 30 질량% 이상 포함하는 1종 이상의 유기 용매와의 혼합 용매가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 물을 45 질량% 이상 포함하는 1종 이상의 유기 용매와의 혼합 용매가 보다 효과적으로 본 발명의 목적을 실현할 수 있다. 본 발명의 용출 블록층을 도설하기 위한 용매는 상기 물과 함께 사용



하는 유기 용매로서 알콜류, 케톤류, 에스테르류, 글리콜에테르류, 그 밖의 용매를 혼합하여 사용할 수 있다.

바람직하게는 물에 용해할 수 있는 유기 용매를 선택하는 것이 바람직하지만, 소량이면 물에 녹지 않는 유기 용매를 사용하고, 다른 1종 이상의 물에 용해되는 유기 용매와 병용하여 혼합 용매가 3 성분 이상으로 용해된 혼합 용매를 사용할 수도 있다. 여기에서 알콜류로서는 메탄올, 에탄올, n-프로필알콜, iso-프로필알콜, n-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산올 등을 들 수 있고, 케톤류로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등을 들 수 있으며, 에스테르류로서는 포름산 메틸, 포름산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 아밀, 젖산 에틸, 젖산 메틸 등을 들 수 있고, 글리콜에테르 (C1 내지 C4)류로서는 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노(C1 내지 C4) 알킬에테르에스테르류로서는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트; 그 밖의 용매로서 메틸렌클로라이드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 특별히 이것으로 한정되는 것은 아니다.

용출 블록층의 수지로서는 비이온성 중합체가 상기 혼합 용매의 용해성과 본 발명의 목적에 대하여 바람직하다.

이러한 혼합 용매에 대하여 용해되는 수지를 용출 블록층 수지로서 선택할 수 있다. 용출 블록층 수지의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 천연 중합체 또는 반합성적인 수용성 중합체 등을 사용할 수 있다.

또한, 합성 중합체를 사용하는 것은 천연물과는 달리 분자 설계상 비이온성으로 하는 것이 용이하다. 이러한 화합물로서는 폴리비닐알콜, 폴리비닐알콜 부분 아세탈, 폴리-N-비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피라졸 등의 단일 또는 공중합체와 같은 다종의 합성 고분자를 사용할 수 있다.

또한, 용출 블록층으로서 사용하는 합성 중합체로서는 하기의 단량체 단위를 단독 또는 공중합체로서 상기 혼합 용매에 용해되는 특성을 갖는 것을 사용할 수도 있다. 중합체를 구성하는 단량체의 구체로서는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 크로톤산 에스테르, 비닐에스테르, 말레산 에스테르, 푸마르산 에스테르, 이타콘산 에스테르, 올레핀류, 스티렌류 등을 들 수 있다. 이러한 단량체를 더욱 구체적으로 나타내면, 아크릴산 에스테르 유도체, 이러한 에스테르 치환 화합물의 치환기로서 이하의 것을 들 수 있다. 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 아밀기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, tert-옥틸기, 도데실기, 2-클로로에틸기, 2-브로모에틸기, 4-클로로부틸기, 시아노에틸기, 2-아세톡시에틸기, 디메틸아미노에틸기, 벤질기, 메톡시벤질기, 2-클로로시클로헥실기, 시클로헥실기, 푸르푸릴기, 테트라하드로푸르푸릴기, 페닐기, 5-히드록시펜틸기, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필기, 2-메톡시에틸기, 글리시딜기, 아세토아세톡시프로필기, 3-메톡시부틸기, 2-에톡시에틸기, 2-iso-프로폭시기, 2-부톡시에틸기, 2-(2-메톡시에톡시)에틸기, 2-(2-부톡시에톡시)에틸기,  $\omega$ -메톡시올리고옥시에틸렌기 (옥시에틸렌 반복 단위수: n=7, 9, 11 등),  $\omega$ -히드록시올리고옥시에틸렌기 (옥시에틸렌 반복 단위수: n=7, 9, 11 등), 1-브로모-2-메톡시에틸기, 1,1-디클로로-2-에톡시에틸기 등이 있으며, 이들 치환기에 의해 구성되는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르를 들 수 있다.

또한, 아크릴아미드 유도체 및 메타크릴아미드 유도체로서는 비치환의 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 들 수 있으며, 이러한 치환 아미드의 치환기로서는 이하의 것을 들 수 있다. 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, n-옥틸기, 도데실기, 시클로헥실기, 벤질기, 히드록시메틸기, 메톡시에틸기, 디메틸아미노프로필기, 페닐기, 아세토아세톡시프로필기, 시아노에틸기 등의 N-모노 치환 유도체를 들 수 있다. N,N-디 치환 유도체로서는 N,N-디메틸기 또는 N,N-디에틸기를 갖는 아크릴아미드 유도체 또는 메타크릴아미드 유도체를 들 수 있다.

비닐에스테르류의 예로서는 비닐아세테이트, 비닐프로파오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐이소부틸레이트, 비닐카프레이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 벤조산 비닐, 살리실산 비닐 등을 들 수 있다.

또한, 올레핀류의 예로서는 다시클로펜타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 염화비닐, 염화비닐리덴, 이소프렌, 클로로프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔 등을 들 수 있다.

스티렌류로서는 예를 들면, 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 클로로메틸스티렌, 메톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 비닐 벤조산 메틸에스테르 등을 들 수 있다.

크로톤산 에스테르로서는 크로톤산 부틸, 크로톤산 헥실 등을 들 수 있다.

또한, 이타콘산 에스테르류로서는 이타콘산 모노메틸에스테르, 이타콘산 디메틸, 이타콘산 모노부틸에스테르, 이타콘산 디에틸, 이타콘산 디부틸 등을 들 수 있다.

푸마르산 에스테르로서는 예를 들면 푸마르산 디에틸, 푸마르산 디메틸, 푸마르산 디부틸 등을 들 수 있다.

그 밖의 단량체의 예로서는 다음의 것을 들 수 있다.

비닐케톤류, 예를 들면 메틸비닐케톤, 페닐비닐케톤, 메톡시에틸비닐케톤 등을 들 수 있다.

헤테로환 함유 비닐 단량체로서는 N-비닐피리딘 및 2- 및 4-비닐피리딘, 비닐이미다졸, 비닐옥사졸, 비닐트리아졸, N-비닐-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

불포화 니트릴류로서는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

상술한 중합체에 있어서 접착성 개량을 위해 고분자 측쇄에 불포화 에틸렌성기나 에폭시기 등의 화학 반응

성기를 포함할 수도 있다.

본 발명에 있어서 상술한 중합체는 물을 30 질량% 이상, 바람직하게는 45 질량% 이상 포함하는 1종 이상의 유기 용매와의 혼합 용매에 용해될 수 있는 것이 요구된다. 이러한 용해성을 나타내는 중합체로 구성되는 용출 블록층의 수지로서는 고분자 측쇄에 헤테로 원자를 포함하는 환 구조를 가진 공중합체가 바람직하며, N-비닐-2-피롤리돈을 60 질량% 이상 포함하는 공중합체가 보다 바람직하고, N-비닐-2-피롤리돈의 호모 중합체가 특히 바람직하다. 또한, 폴리비닐알콜도 바람직하게 사용된다.

용출 블록층의 수지 분자량은 높은 쪽이 배향층이나 액정층으로 확산이 어렵기 때문에 바람직하고, 수평균 분자량이 80만 이상인 것이 바람직하다.

또한, 상기 중합체를 용출 블록층으로서 사용하는 경우, 투명 수지 기판 상에 건조막 두께로 0.1  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 이 건조막 두께가 지나치게 얇으면 용출 블록층이 저하하는 경우가 있고, 또한 건조막 두께가 지나치게 두꺼우면 광학 보상 필름 (광학 이방체라고도 함)이 필름 상일 때 켈 되는 경우가 있다.

투명 수지 기판 상에 유기산기 함유 중합체층, 용출 블록층 (활성선 경화 단량체가 경화된 층, 물을 포함하는 상기 혼합 용매에 용해되는 수지층), 배향층, 광학 이방층 (액정층) 등을 도설하기 위해 도포하는 방법은 닥터 코트, 익스트루전 코트, 슬라이드 코트, 롤 코트, 그라비아 코트, 와이어 바 코트, 리버스 코트, 커튼 코트, 압출 코트 또는 미국 특허 제2,681,294호에 기재된 호퍼를 사용하는 익스트루전 코트 방법 등에 의해 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 건조막 두께가 되도록 도포할 수 있다. 목적에 따라 건조막 두께를 조정할 수 있다.

이 용출 블록층은 투명 지지체로부터의 가소제, 자외선 흡수제 등의 첨가제 용출을 방지하는 목적 외에 해당 지지체와 광학 이방층 또는 배향층과의 밀착성을 향상시켜 박리하는 것을 방지하는 기능도 요구된다. 이 목적을 위해서는 투명 수지 기판에서 플라즈마 처리를 행하는 것이 효과적이다. 투명 수지 기판을 반송하면서 플라즈마 처리를 행하는 것은 연속적으로 처리가 가능하고, 특히 진공으로 하지 않고 대기압하에서 반응성 가스 분위기하에 이 처리를 행하는 것이 필름 표면 상에 필요한 반응을 행할 수 있기 때문에 바람직하다.

반응성 가스로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 산소, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 일산화질소, 이산화질소, 과산화수소, 오존 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 플라즈마 처리란 플라즈마 방전을 이용하는 것이며, 방전에 의해 플라즈마 상태를 발생시키는 것이다. 바람직하게는 2개 이상의 대향하는 전극에 전압을 인가함으로써 행한다.

본 발명에 있어서 처리계란, 상기 반응성 가스 존재하에서 플라즈마 방전을 행하는 처리 공간을 말하며, 구체적으로는 벽 등으로 구획을 설정하여 격리된 처리실을 말한다. 상기 처리실의 기압을 진공에 가까운 0.007 hPa 내지 27 hPa로 행하는 진공 플라즈마 방전 처리의 경우에는 반응성 가스의 도입을 조정할 필요가 있다. 처리 속도를 증가시키기 위해서는 전극에 인가하는 전압을 높일 필요가 있는데, 전계 강도를 지나치게 높이면 피처리체에 손상을 주는 경우가 있어 주의가 필요하다.

또한, 별도의 형태로서 상기 처리실의 기압을 대기압 또는 대기압 근방에서 행하는 대기압 플라즈마 처리의 경우에는 처리실에 도입하는 기체로서 상기 반응성 가스 이외에 불활성 가스를 도입하는 것이 안정된 방전을 발생시키는 데 있어서 바람직하다. 대기압 또는 대기압 근방이란, 133 내지 1064 hPa의 압력하를 말하며, 바람직하게는 931 내지 1037 hPa의 범위이다.

불활성 가스는 플라즈마 방전에 의해 반응을 일으키게 하지 않는 기체를 말하며, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크세논 가스, 크립톤 가스가 있다. 그 중에서 바람직한 가스는 아르곤 가스와 헬륨 가스이다. 대기압 플라즈마 처리시 처리실에 도입하는 불활성 가스는, 60 압력% 이상으로 반응성 가스보다 비율을 늘리는 방전을 안정적으로 발생시킬 수 있어 바람직하다. 인가하는 전압을 높이면 처리 속도를 높일 수 있지만, 전계 강도를 지나치게 높이면 피처리체가 손상되므로 주의가 필요하다.

그러나, 상기 대기압 플라즈마 처리라도 펄스화된 전계에서 플라즈마를 발생시키는 경우에는 불활성 가스가 반드시 필요하지 않으며, 처리계에서의 반응성 가스의 농도를 높이는 것이 가능해져 생산 효율을 높일 수 있다.

이 때의 펄스 파형은 특별히 한정되지 않으며, 일본 특개평 10-130851호 공보의 도 1(a) 내지 (d)의 펄스 파형일 수 있다.

본 발명에서 사용되는 펄스 파형을 도 1에 나타낸다. 종축 (V)는 펄스 전압, 횡축 (t)는 시간이다. 펄스 전압이 상승하고 또는 하강하는 시간은 모두 40 ns 내지 100  $\mu\text{s}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 여기에서 상승 (하강) 시간이란, 도 1의 펄스 파형에 있어서 전압이 베이스 라인에서 상승 (하강)을 시작하고 나서 최고점 (최저점)에 달하기까지를 말한다. 펄스 전계의 주파수는 1 kHz 내지 100 kHz의 범위가 바람직하다. 1개의 펄스 전계가 인가되는 시간은 1  $\mu\text{s}$  내지 1000  $\mu\text{s}$ 인 것이 바람직하다. 1개의 펄스 전계가 인가되는 시간이란, 도 1에서의 하나의 펄스 파형의 펄스가 인가되는 시간이다. 전극에 인가하는 전압의 크기는 전계 강도가 1 내지 100 kV/cm가 되는 범위가 바람직하고, 큰 처리 속도는 증가하지만 지나치게 상승하면 피처리체에 손상을 주는 것은 마찬가지이다.

또한, 대기압 플라즈마 처리에 사용하는 2개 이상의 대향하는 전극은 고체 유전체를 그 대향면 측에 설치하는 것이 바람직하다. 고체 유전체로서는 소결 세라믹을 사용하는 것이 바람직하고, 그 체적 고유 저항치는  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  이상이 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름의 배치 형태에 대하여 도 2, 도 3을 사용하여 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름의 배치 형태로서는, 구동용 액정 셀의 유리 또는 플라스틱 기재와 편광판 사이라면 TN 형 TFT 액정 장치에 여러가지 형태로 배치하여 사용할 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름은 해당 액정 패널 한쪽면의 편광판과 셀의 유리 또는 플라스틱 기재 사이에 배치되며, 투과형 패널의 경우 입



사광축 또는 출사광축 중 어느 축에나 배치할 수 있다. 다만, 비용이 상승하기는 하지만, 양면에 배치해도 상관이 없다.

또한, 본 발명의 광학 보상 필름은 광학 보상 필름면 내에서 이방성이 있기 때문에, 면 내에서의 배치 방향에 의해 시야각 보상 효과에 차이가 발생한다. 보상 효과를 발휘하는 배치 방법은 이축성 지지체의 굴절률이 최대인 방향의 축이 인접하는 편광판의 투과축과 대략 평행 또는 대략 직교하는 형태이다. 여기에서, 대략 평행하다는 것은 해당 각각의 축이 이루는 각이  $\pm 10^\circ$  이내이고, 바람직하게는  $\pm 3^\circ$  이내, 더욱 바람직하게는  $\pm 1^\circ$  이내이다. 또한, 대략 직교한다는 것은 해당 각각의 축이 이루는 각이  $80^\circ$  내지  $100^\circ$ 의 범위이고, 바람직하게는  $87^\circ$  이상  $93^\circ$  이하, 더욱 바람직하게는  $89^\circ$  이상  $91^\circ$  이하이다. 또한, 대략 직교와 대략 평행한 배치에서는 대략 평행하게 배치하는 것이 보다 보상 효과가 우수하다. 전형적인 배치 방법을 도 2, 도 3에 나타낸다.

도 2 및 도 3에 있어서, 액정 셀 (6) 상에 광학 보상 필름 (3), 이어서 편광판 (1)이 탑재된다. (7a), (7b)는 액정 셀의 러빙 축, (5)는 광학 보상 필름의 러빙 축, (5a), (5b)는 러빙의 개시 또는 종점을 나타내고, (4)는 광학적으로 이축성을 갖는 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 굴절률이 최대인 방향을 나타낸다. (2)는 편광판의 투과축을 나타낸다.

본 발명의 광학 보상 필름은 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 액정층이 형성되어 있기 때문에, 확실히 표면과 이면의 구별이 있다. 따라서, 액정 셀 (또는, 액정 패널)에 배치하는 경우 편광판과 인접하는 면이 지지체 측인지, 액정층 측인지에 따라 시야각의 개선 효과가 다르다.

구체적으로는 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 측을 액정 셀의 유리 또는 플라스틱 기재측, 즉 액정층 측을 편광판에 인접하는 측에 배치하는 것이 개선 효과에 있어서는 보다 바람직하지만, 표리 반대의 경우에도 개선 효과는 확인된다.

또한, 액정층에서의 각 액정 분자 광축의 평균 방향과 액정 셀의 프리틸트 방향과의 관계는, 액정 셀의 러빙축 및 프리틸트각과의 관계로 나타내면 전형적으로는 이하에 나타내는 형태가 바람직하게 사용된다.

우선, (1) 광학 보상 필름에서의 액정층을 구성하는 각 액정 분자 광축의 평균 방향의 광학 보상 필름면 내에서의 투영 방향과 액정 셀의 인접하는 유리 또는 플라스틱 기재측의 러빙축이 대략 평행하게 배치되는 경우와, (2) 해당 축들이 대략 직교하는 경우로 나누어 각각, 도 2, 도 3, 도 4, 도 5를 사용하여 설명한다.

상기에 기재된 (1)의 경우에는 도 2에서 화살표 (8)의 방향에서 광학 보상 필름의 단면을 보았을 때, 도 4a 또는 도 4b와 같은 배치로서 표시된다.

도 4a에 있어서는, 도 2에서의 광학 보상 필름 (3)에서 러빙 방향은 (5b)에서 (5a)을 향하는 축으로서 표시되고, 도 4b에서는 도 2에서의 광학 보상 필름 (3)에서 러빙축의 러빙 방향은 (5a)에서 (5b)를 향하는 축으로서 표시된다.

이 경우, 광학 보상 필름 (3)의 액정층 (9) 전체의 평균 틸트각은  $5^\circ$  이상  $85^\circ$  이상일 수 있고, 바람직하게는  $20^\circ$  이상  $70^\circ$  이하, 더욱 바람직하게는  $30^\circ$  이상  $60^\circ$  이하이다. 도 4a, 4b의 각각에 있어서, (11)은 배향 형태를 나타내는데, 상술한 바와 같이 틸트각은 일정할 수도 있지만, 연속적 또는 단계적으로 변화하는 형태가 바람직하며, 시트면 측에서 공기 계면측을 향하여 틸트각이 증가, 또는 감소하는 어느 하나의 형태일 수 있는데, 증가하는 쪽이 바람직하다.

한편, 상기에 기재된 (2)의 경우에는 도 3에서 화살표 (8)의 방향에서 시트 단면을 보았을 때, 도 5a 또는 도 5b와 같은 배치로서 표시된다.

도 5a에 있어서는, 도 3에서의 광학 보상 필름 (3)에서 러빙축의 러빙 방향이 (5c)에서 (5d)를 향하는 축으로서 표시되며, 도 5b에서는 도 3에서의 광학 보상 필름 (3)에서 러빙축의 러빙 방향이 (5d)에서 (5c)를 향하는 축으로서 표시된다.

이 경우, 광학 보상 필름 (3)의 액정층 전체의 평균 틸트각은  $5^\circ$  이상  $85^\circ$  이상일 수 있고, 바람직하게는  $20^\circ$  이상  $70^\circ$  이하, 더욱 바람직하게는  $30^\circ$  이상  $60^\circ$  이하이다. 도 5a, 5b의 각각에 있어서, (11)은 배향 형태를 나타내는데, 상술한 바와 같이 틸트각은 일정할 수도 있지만, 연속적 또는 단계적으로 변화하는 형태가 바람직하며, 시트면 측에서 공기 계면측을 향하여 틸트각이 증가 또는 감소하는 어느 하나의 형태일 수 있는데, 증가하는 쪽이 바람직하다.

또한, 액정층 (9)의 평균 틸트각은 배향층, 액정 재료에 의존하여 결정되지만, 그 외의 여러가지 인자에 따라서도 변화시킬 수 있다. 특히, 제어가 용이한 것은 액정층의 막 두께를 변화시키는 것이다. 막 두께를 크게 함으로써 일반적으로는 배향층(배향층) 계면과 공기 계면의 배향 규제력 영향을 받지 않게 되기 때문에 예를 들면 두께 방향의 중간역에서 액정 분자가 수평 상태에 있을 경우에는 평균 틸트각은 막 두께 증가에 따라 낮아진다. 한편, 중간역에서 액정 분자가 수직 상태에 있는 경우에는 평균 틸트각은 증가하는 경향이 있다.

이어서, 광학 보상 필름에 대하여 설명한다.

본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 특정한 광학 특성을 갖는 투명 지지체 상에 러빙 처리한 배향층, 그 배향층에 인접하고 액정성 화합물의 배향이 고정화된 광학 이방층을 갖는 광학 보상 필름을 사용함으로써 액정 셀 자체 구성에 의해 IPS (횡축 전계 모드) 방식, VA (수직 전계 모드) 방식에 필적할 만한 종래보다 현저하게 우수한 시야각 특성을 나타내는 광학 보상 필름 및 이들을 이용하는 액정 표시 장치를 제공할 수 있었다.

본 발명에 관한 투명 지지체에 대하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름에 관한 투명 지지체란, 가시역의 투과율이 80 % 이상인 특성을 갖는 것으로, 구체적으로는 셀룰로오스 에스테르 유도체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰 등을 들 수 있다. 상기에 기재된 것 중에서도 목적하는 광학 특성을 얻기 위한 생산성의 관점에서

셀룰로오스 에스테르 유도체가 바람직하게 사용된다.

본 발명에 관한 투명 지지체의 광학 특성으로서는 투명 지지체의 면 내 방향의 리타레이션 값 ( $R_o$ )/두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )의 값이 0.8 내지 4.0인 것이 바람직하고, 0.8 내지 3.0인 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기에 기재한 식 a, b로 표시한 바와 같이 투명 지지체의 면 내 방향의 리타레이션 값 ( $R_o$ )가 41 내지 95 nm이고, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 1.4의 범위이며, 동시에  $n_x > n_y > n_z$ 인 것이 요구된다.

$n_y = n_z$ 의 경우, 종래의 일축 연신 위상차판이 되어 여기에 광학 이방층을 설치해도 충분한 시야각 확대 효과는 얻지 못한다. 본 발명의 광학 보상 필름의 투명 지지체는  $n_z$ 가  $n_x$ ,  $n_y$ 보다도 낮은 값이기 때문에, 이 투명 지지체와 광학 이방층을 조합함으로써 액정 표시 장치의 구동용 액정 셀 특유의 복굴절성을 광학적으로 보상할 수 있다.

투명 지지체의 생산성의 관점에서 바람직한 제조 방법은, 투명 지지체 용액을 지지체 (예를 들면, 벨트 또는 드럼 등이 사용됨) 상에서 유연 제막하고, 용매가 잔류된 상태에서 지지체 (벨트 또는 드럼)로부터 박리시키며 그 후 건조하면서 필름을 연신하는 제조 방법이다. 따라서, 투명 지지체의 굴절률이 이하의 관계를 나타냄으로써 효율적으로 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체를 생산할 수 있다.

$n_x$ 는 투명 지지체면 내에서의 최대 굴절률 방향인 x 방향,  $n_y$ 는 x 방향과 수직인 이 지지체면 내 방향인 y 방향의 굴절률이다.  $n_z$ 는 두께 방향에서의 이 지지체의 굴절률, d는 상기 지지체의 두께 (nm)를 나타낸다.

또한, 본 발명에 있어서는 투명 지지체의 유연 방향의 굴절률이  $n_x$  또는  $n_y$ 와 실질적으로 동일한 굴절률이며, 유연 방향에 수직인 이 지지체면 내의 방향 (폭 방향)의 굴절률이 실질적으로  $n_y$  또는  $n_x$ 와 동일한 굴절률인 것이 바람직하다.

여기에서, 실질적으로 동일하다는 것은 그 차이가  $\pm 4^\circ$ 의 범위에 들어가는 것이며, 더욱 바람직하게는  $\pm 2^\circ$  이내이다.

투명 지지체의 전체 굴절률 측정은 통상의 굴절률계를 사용할 수 있다. 전체 굴절률을 측정한 후, 자동 복굴절계 KOBRA-21 ADH (오시 계측 기기(주) 제조)를 사용하여 23  $^\circ$ C, 55% RH의 환경하에서 파장이 590 nm에서 3차원 굴절률 측정을 행하여 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 를 산출하고, 동시에 필름의 두께를 측정하여 리타레이션  $R_o$ ,  $R_t$ 를 구할 수 있다.

이러한 특성을 충족하는 수지로서 셀룰로오스 에스테르 유도체가 바람직하게 사용된다. 특히  $0.5 \leq (R_t/R_o) \leq 2.0$ 을 효과적으로 충족시키기 위해서는 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.50 이상 2.86 이하가 바람직하다. 본 발명의 별도의 형태로서는 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.40 이상 3.00 이하인 셀룰로오스 에스테르를 2종 이상 사용한다. 이 경우의 아세틸기의 치환도로서는 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 이상 2.86 이하인 셀룰로오스 에스테르가 본 발명의 목적에 바람직하다. 본 발명의 또 다른 형태로서는 광학 보상 필름에 사용하는 셀룰로오스 에스테르의 아세틸기 치환도가 2.60 이상 3.00 이하인 셀룰로오스 에스테르 1종 이상과 아세틸기 치환도가 2.40 이상 2.60 미만인 셀룰로오스 에스테르 1종 이상을 혼합하고, 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.50 이상 2.86 이하인 셀룰로오스 에스테르를 사용하는 것이 본 발명에 기재된 효과를 얻는 관점에서 바람직하다.

아세틸기 치환도 또는 평균 아세틸기 치환도가 2.50 이상 2.86 이하의 셀룰로오스 에스테르를 필름으로 한 지지체는 필름면의 굴절률 평균에 대한 두께 방향의 굴절률과의 차이가 높은 광학 특성을 제공한다. 또한, 치환도를 약간 낮게 억제한 셀룰로오스 에스테르 필름을 이용함으로써 높은 아세틸기 치환도의 셀룰로오스 트리아세테이트 필름보다도 동일 광학 특성을 얻는 경우 박막화할 수 있다. 시각 특성이 우수한 광학 보상 필름의 지지체로서는 표시 장치가 요구되는 광학 보상 능력은 다르지만 적절하게 액정층과 지지체의 광학 특성을 조정하여 설계할 수 있다. 본 발명 지지체의 아세틸기 치환도 또는 평균 아세틸기 치환도의 바람직한 범위는 2.55 내지 2.70이다. 아세틸기 치환도가 지나치게 작으면 내습열성이 떨어지는 경우가 있다. 예를 들면, 특허 공개평 10-45804호 공보에 기재 방법으로 합성할 수 있다. 아세틸기 치환도의 측정 방법도 ASTM-D817-96에 의해 측정할 수 있다.

아세틸기 치환도가 2.50 이상 2.86 이하의 셀룰로오스 에스테르는 아세틸기로 셀룰로오스의 수산기를 통상 법에 따라 소정의 치환도로 치환한 것이다. 본 발명의 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 바람직한 기계적 강도를 얻기 위해서는 70000 내지 300000이 바람직하고 80000 내지 200000이 더욱 바람직하다.

아세틸기 치환도가 2.60 이상 3.00 이하인 셀룰로오스 에스테르는 아세틸기로 셀룰로오스의 수산기를 통상 법에 따라 소정의 치환도로 치환한 것이다. 본 발명의 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 바람직한 기계적 강도를 얻기 위해서는 70000 내지 300000이 바람직하고 80000 내지 200000이 더욱 바람직하다.

아세틸기 치환도가 2.40 이상 2.60미만의 셀룰로오스 에스테르는 아세틸기로 셀룰로오스의 수산기를 통상 법에 따라 소정의 치환도로 치환한 것이다. 상기 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 바람직한 기계적 강도를 얻기 위해서는 70000 내지 300000이 바람직하고 80000 내지 200000이 더욱 바람직하다.

셀룰로오스 에스테르 수지는 상기 아세틸기 치환도를 제어한 셀룰로오스 에스테르 수지를 이용하는 것이 바람직하지만 아세틸기 및 프로피오닐기를 갖는 셀룰로오스 에스테르 수지를 이용하는 것이 매우 효과적이다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 제작에 이용되는 셀룰로오스 에스테르의 일례로서 아세틸기와 프로피오닐기를 치환기로 갖고 있고 상기 화학식 1 및 2를 동시에 만족하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기 화학식 3 및 4를 동시에 만족하는 셀룰로오스 에스테르 필름이 보다 바람직하게 이용된다.

이러한 아실기는 글루코스 단위의 2 위치, 3 위치, 6 위치에 평균적으로 치환할 수 있으며 예를 들면 6 위



치의 높은 비율로 치환하는 등의 분포를 갖는 치환일 수도 있다.

여기서 치환도란 ASTM-D817-91 (셀룰로오스 아세테이트 등의 시험법)에서 아세틸화도의 측정 및 계산에 의해 산출되는 수치이다. 아실기 치환도의 측정법은 ASTM-D817-96에 의해 측정할 수 있다.

특히 A 아세틸기의 평균 치환도가 2.0 미만이면 연신시의 위상차 변동이 적기 때문에 더욱 바람직하다.

또한 기계적 강도가 우수한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체를 얻는 관점에서 본 발명에 이용되는 아세틸기와 프로피오닐기 둘다를 포함하는 셀룰로오스 에스테르 수지의 수평균 분자량은 70000 내지 300000 바람직하게는 90000 내지 200000이다.

본 발명에 이용되는 셀룰로오스의 혼합 지방산 에스테르는 상기 기재와 동일한 것이 이용된다. 또한, 목화 린터로 합성된 셀룰로오스 에스테르 등도 상기와 동일하게 이용할 수 있다.

본 발명의 광학 보상 필름에 사용하는 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 두께는 액정 표시 장치의 시각 특성을 개량하기 위한 광학 특성을 보유할 수 있고 연신 배율과 투명한 지지체의 두께에 의해 제어할 수 있다. 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 두께는 바람직하게는 35  $\mu$ m 이상 250  $\mu$ m 이하이지만 보다 바람직하게는 60  $\mu$ m 이상 140  $\mu$ m 이하이다. 이 범위보다도 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체가 얇으면 목적으로 하는 광학 특성을 얻기 어렵고 상기 범위보다도 두꺼우면 필요 이상의 광학 특성이 되어 오히려 액정 표시 장치 시각 특성을 열화하는 경우가 많아진다.

본 발명에서 광학 보상 필름을 편광판용 보호 필름으로 이용하는 경우, 또는 광학 보상 필름을 보호 필름이 부착된 편광자에 붙여 이용하는 경우, 광학 보상 필름은 액정 셀과 편광자 사이에 설치할 수 있다.

편광자는 종래부터 공지된 것을 이용할 수 있다. 예를 들면 폴리비닐알콜과 같은 친수성 중합체로 이루어지는 필름을 요오드와 같은 2색성 염료로 처리하여 연신한 것 등을 이용할 수 있다.

다음으로 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체가 셀룰로오스 에스테르인 경우 그 필름의 제조 방법에 관해서 진술한다.

우선, 셀룰로오스 에스테르를 유기 용매에 용해하여 도프를 형성한다. 도프중의 셀룰로오스 에스테르의 농도는 10 내지 35 질량% 정도이다.

유기 용매로서는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세톤, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 시클로헥사논, 포름산에틸, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올, 니트로에탄 등의 비염소계 유기 용매를 사용할 수 있다. 또한, 염화메틸렌도 사용할 수 있다. 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 저급 알콜을 병용하면 셀룰로오스 에스테르의 유기 용매의 용해성이 향상되거나 도프 점도가 저감될 수 있으므로 바람직하다. 특히 비점이 낮고 독성이 적은 에탄올이 바람직하다.

도프 중에는 상기 가소제, 자외선 흡수제, 매트제 등의 첨가제를 넣어도 좋다. 그리고 얻어진 도프를 회전 벨트나 드럼의 지지체 상에 유연하여 박리가 가능해질 때까지 건조하고 필름을 박리시킨다. 박리시킨 필름은 필름 상태로 연신되고, 더욱 건조하여 필름 중의 유기 용매를 거의 완전히 증발시킬 수 있지만 건조 후 연신할 수도 있다. 필름 중 유기 용매의 함유량으로서는 양호한 필름의 치수 안정성을 얻기 위해서 2 질량% 이하 내지는 0.4 질량% 이하가 바람직하다.

본 발명에 관한 지지체의 제조, 특히 도포에서 미끄럼성을 개선하기 위해 이들 투명 수지 필름을 제조할 때 도프 중에 예를 들면 이산화규소, 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 탄산칼슘, 카올린, 탈크, 소성 규산 칼슘, 수화 규산 칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 인산칼슘 등의 무기 미립자나 가교 고분자 등의 매트제를 함유시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도 이산화규소가 필름의 불투명도를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 미립자는 2차 입자의 평균 입자 지름이 0.01 내지 1.0  $\mu$ m, 함유량이 셀룰로오스 에스테르에 대해 0.005 내지 0.3 질량%가 바람직하다.

이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해서 표면 처리되어 있는 것이 필름의 불투명도를 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 표면 처리에서 바람직한 유기물로서는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 직경은 후술하는 안티컬 처리에 이용하는 미립자와 동일한 것이 사용된다.

본 발명의 광학 보상 필름은 지지체에 광학 이방성 등의 도설물을 갖기 때문에 컬되기 쉬워지는 경우가 많다. 따라서 컬을 방지함으로써 컬에 의한 문제점을 해소하고 광학 보상 필름으로서의 기능이 손상되지 않도록 하기 위해 광학 이방성층을 도설한 반대측에 안티컬층을 마련할 수 있다. 즉, 안티컬층을 마련한 면을 내측으로 하여 둥글게 하려고 하는 성질을 갖게 함으로써 컬의 정도를 균형잡는 것이다. 또한, 안티컬층은 바람직하게는 블록킹층을 겸하여 도설되어 이 경우, 도포 조성물에는 블록킹 방지 기능을 갖게 하기 위한 무기 미립자 및(또는) 유기 미립자를 함유시킬 수 있다. 예를 들면, 무기 미립자로서는 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산화주석, 산화아연, 탄산칼슘, 황산바륨, 탈크, 카올린, 황산칼슘 등을 들 수 있고 유기 미립자로서는 폴리메타크릴산메틸아크릴레이트 수지 분말, 아크릴스티렌계 수지 분말, 폴리메틸메타크릴레이트 수지 분말, 실리콘계 수지 분말, 폴리스티렌계 수지 분말, 폴리카르보네이트 수지 분말, 벤조구아나민계 수지 분말, 멜라민계 수지 분말, 폴리올레핀계 수지 분말, 폴리 에스테르계 수지 분말, 폴리아미드계 수지 분말, 폴리아미드계 수지 분말, 또는 폴리불화에틸렌계 수지 분말 등을 들 수 있고, 안티컬층 도포 조성물에 첨가할 수 있다. 이산화규소와 같은 미립자는 유기물에 의해 표면 처리되어 있는 것이 필름의 불투명도를 저하할 수 있기 때문에 바람직하다. 표면 처리로 바람직한 유기물로서는 할로실란류, 알콕시실란류, 실라잔, 실록산 등을 들 수 있다.

이산화규소의 미립자로서는 일본 에어로질(주) 제조 AEROSIL 200, 200V, 300, R972, R974, R202, R812, OX50, TT600 등을 들 수 있고 바람직하게는 AEROSIL R972, R972V, R974, R974V, R202, R812 등을 들 수 있다.

이들 입자는 체적 평균 입자 지름 0.005 내지 0.1  $\mu$ m의 입자를 수지 조성물 100 질량부에 대해 0.1 내지 5 질량부가 바람직하게 첨가된다. 이 미립자의 배합은 필름의 불투명도가 0.6 %이하, 광학 보상 필름의 표면간의 운동마찰 계수가 0.5 이하가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.

상기 미립자는 디아세틸 셀룰로오스와 같은 수지를 포함하는 층을 설치할 수 있다. 이러한 층은 이소시아네이트 유도체와 같은 가교제를 이용하여 강도를 향상시킬 수도 있다.

안티컬 기능의 부여는 수지 필름 기재를 용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매를 포함하는 조성물을 도포함으로써 행해진다. 이용하는 용매로서는 용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매의 혼합물 외에, 용해시키지 않은 용매를 포함하는 경우도 있고, 이들을 수지 필름의 컬 정도나 수지 종류에 따라서 적절한 비율로 혼합한 조성물 및 도포량을 이용하여 행한다. 컬 방지 기능을 강화하고자 하는 경우는 이용하는 용매 조성을 용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매의 혼합 비율을 크게 하고 용해시키지 않은 용매의 비율을 작게 하는 것이 효과적이다. 이 혼합 비율은 바람직하게는 (용해시키는 용매 또는 팽윤시키는 용매) : (용해시키지 않은 용매) = 10:0 내지 1:9로 이용된다. 이러한 혼합 조성물에 포함된 수지 필름 기재를 용해 또는 팽윤시키는 용매로서는 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 트리클로로에틸렌, 메틸렌클로라이드, 에틸렌클로라이드, 테트라클로로에탄, 트리클로로에탄, 클로로포름 등이 있다. 용해시키지 않은 용매로서는 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로필 알콜, 1-프로필 알콜, n-부탄올 등이 있다. 이러한 도포 조성물을 그라비아 코터, 딥 코터, 리버스 코터, 압출 코터 등을 사용하여 수지 필름 표면에 습윤막 두께 1 내지 100  $\mu$ m 도포하는 것이 바람직하지만, 특히 5 내지 30  $\mu$ m이면 좋다. 여기에서 이용되는 수지로서는 예를 들면 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체 염화비닐 수지, 아세트산 비닐수지, 아세트산 비닐과 비닐알콜의 공중합체, 부분 가수 분해된 염화비닐/아세트산 비닐 공중합체, 염화비닐/염화비닐리덴 공중합체 염화비닐/아크릴로니트릴 공중합체, 에틸렌/비닐알콜 공중합체, 염소화폴리염화비닐, 에틸렌/염화비닐 공중합체, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체 등의 비닐계 중합체 또는 공중합체, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 디아세틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 수지 등의 셀룰로오스 에스테르계 수지, 말레인산 및(또는) 아크릴산의 공중합체, 아크릴산 에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴/스티렌 공중합체, 염소화폴리에틸렌, 아크릴로니트릴/염소화폴리에틸렌/스티렌 공중합체, 메틸메타크릴레이트/부타디엔/스티렌 공중합체 아크릴 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리 에스테르폴리우레탄 수지, 폴리에테르폴리우레탄 수지, 폴리카르보네이트폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아미노 수지, 스티렌/부타디엔 수지, 부타디엔/아크릴로니트릴 수지 등의 고무계 수지, 실리콘계 수지, 불소계 수지 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 더욱 바람직하게는 디아세틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스계 수지층이다.

본 발명에 관한 러빙 처리된 배향층에 관해서 설명한다.

본 발명에 관한 러빙 처리된 배향층은 투명 지지체 상에 배치되어 후술하는 광학 이방층에 인접하여 상기 광학 이방층 중의 액정성 화합물의 배향을 고정화하기 위해 사용된다.

여기서 배향층을 구성하는 재료에 관해서 설명한다. 구체적으로는 이하의 수지나 기판을 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다. 예를 들면 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리케톤술파이드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리페닐렌술파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트, 아크릴 수지, 폴리비닐알콜, 폴리프로필렌, 셀룰로오스계 플라스틱, 에폭시 수지, 페놀 수지 등을 들 수 있다.

상기 배향층을 본 발명의 투명 수지 기판 상에 도포, 건조하여 층을 설치한 후 러빙 처리함으로써 배향층을 얻을 수 있다.

액정성 화합물의 배향을 위한 배향층으로서 널리 이용되고 있는 폴리아미드막(바람직하게는 불소 원자 함유 폴리아미드)도 배향막으로서 바람직하다. 이것은 폴리아믹산(예를 들면 히다찌 가세이(주) 제품 LQ/LX 시리즈, 닛산 가가꾸(주) 제품의 SE 시리즈 등)를 투명 수지 기판 상에 도포하여 열 처리후, 러빙함으로써 얻어진다.

상기 러빙 처리는 LCD의 액정 배향 처리 공정으로서 널리 이용되고 있는 처리 방법을 이용할 수 있다. 즉, 배향막 표면을 종이나 가제, 펄트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 이용하여 일정 방향으로 문지름으로써 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로는 길이 및 굽기가 균일한 섬유를 평균적으로 식모(植毛)한 천 등을 사용하여 러빙함으로써 실시된다.

본 발명에 관한 광학 이방층에 대해서 설명한다.

본 발명에 관한 광학 이방층은 액정성 화합물을 포함하며, 광학 이방층과 상기 기재의 러빙 처리된 배향층에 인접함으로써 액정성 화합물이 배향된 상태로 고정화된다.

본 발명의 광학 보상 필름에 관한 광학 이방층은 액정 표시 장치의 시각 특성을 개량하기 때문에 광학 이방층의 두께는 그것을 구성하는 액정성 화합물의 복굴절 크기 및 액정성 화합물의 배향 상태에 따라 다르지만 막 두께는 0.2  $\mu$ m 이상 5  $\mu$ m 이하 바람직하게는 0.4  $\mu$ m 이상 3  $\mu$ m 이하이다. 이것보다도 광학 이방층의 두께가 얇으면 목적인 광학 이방성을 얻기 어려워지고 상술한 범위보다도 광학 이방층이 두꺼우면 필요 이상의 광학 이방성이 오히려 시야각 특성을 쉽게 열화시키기 쉬워지거나 다른 문제로서는 광학 보상 필름이 컬되기 쉬워지는 경우가 많다.

본 발명에 관한 광학 이방층은 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 대해 적어도 1층 설치할 수 있다. 액정 표시 장치 모드가 다중 제품화되어 있고 광학적으로 보상할 수 있는 광학 보상 필름은 표시 장치에 적합한 광학 특성을 설계할 수 있다. 하나의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 대해 광학 이방층을 복수층 설치할 수도 있고 광학 이방층의 포함되는 액정성 화합물이 배향된 상태 또는 액정성 화합물의 배향이 고정화된 상태로 구성될 때 배향 방향은 적절하게 표시 장치에 적합한 광학 특성을 설계할 수 있다. 광학 이방층이 2층 이상 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 설치될 경우 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체



보다 먼 방향의 순서로 배향층, 광학 이방층이 복수층 반복하여 설치할 수 있다. 이것은 상기 배향 방향이 배향막에 의해 결정되기 때문에 배향막과 액정층은 인접해 있는 것이 필요하다. 이들이 복수층 설치될 때, 배향막 상에 도설된 액정층 위에 배향막을 직접 도설 또는 다른 공지된 수지층으로 구성되는 중간층을 설치하여 그 위에 배향막을 도설하고 복수개개의 배향층 상에 액정층을 설치할 수 있다.

본 발명은 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체가 특별한 광학 특성을 갖기 때문에 상기 지지체 상에 도설하는 액정층은 1층인 것이 저비용화, 생산성 관점에서 바람직하다.

본 발명에 관한 광학 이방층은 평균 경사 각도는 광학 이방층의 단면 방향에서 관찰했을 경우 비스듬한 것이 바람직하고, 경사 각도는 광학 이방층의 두께 방향에 대해 일정할 수도 있고 두께 방향에 대해 배향 각도가 변화할 수도 있다. 평균 경사 각도는 표시 장치의 시야각을 보상하기 때문에 표시 장치 설계에 따라 다르지만, 15° 이상 50° 이하인 것이 특히 TN형 액정 표시 장치에 있어서 바람직하다. 광학 이방층을 구성하는 액정성 화합물의 경사 각도는 보다 바람직하게는 두께 방향에 대해 변화하고 상기 경사 각도가 배향막측에서 증가 또는 감소하여 변화하는 것이 본 발명에서는 보다 효과적이다.

또한, 본 발명에서는 광학 이방층의 최대 굴절률 방향을 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면으로 투영한 방향이 상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의  $n_y$  방향과 실질적으로 같은 것이 바람직하다. 여기에서  $n_y$  방향과 실질적으로 같다는 것은 2축이 이루는 각도가  $\pm 2^\circ$  이내인 것을 의미한다.

본 발명에 관한 액정성 화합물에 대해서 설명한다.

본 발명에 관한 액정성 화합물은 액정성 화합물이 배향할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 상기 배향에 의해서 가시광 영역으로 광 산란하지 않고 광학적으로 이방성이 부여된다.

본 발명에 관한 액정성 화합물이 고분자 액정인 경우 예를 들면 공고 2592694호, 동2687035호, 동2711585호, 동2660601, 특허 공개평 10-186356호, 특허 공개평 10-206637호, 동10-333134호에 기재된 화합물을 이용할 수 있고 특히 광학적으로 양의 복굴절성을 가진 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 액정성 화합물이 고분자 액정 이외의 액정성 화합물로서는, 일반적으로 막대형의 액정성 화합물을 들 수 있고 광학적으로 양의 복굴절성을 표시하는 액정성 화합물이 바람직하고 더욱 바람직하게는 불포화 에틸렌성기를 갖는 양의 복굴절성 액정성 화합물이 배향의 고정화라는 관점에서 바람직하며 예를 들면 특허 공개평 9-281480호, 동9-281481호에 기재된 구조 화합물을 들 수 있지만 특별히 한정되지 않는다.

본 발명에 관한 액정성 화합물 구조는 특별히 한정되지 않지만 광학 이방성을 발현시키기 위해 액정 분자를 배향시킨 상태에서 화학 반응 또는 온도차를 이용한 처리에 의해 액정성 화합물의 배향이 고정화된 상태에서 이용하는 것이 요망된다.

상술한 것과 같은 배향층(배향막)을 투명 수지 기판 상에 설치하고 그 위에 액정성 화합물을 도설하여 배향 처리를 하는 것이 바람직하다. 액정성 화합물의 배향 처리는 액정 전이 온도 이상으로 가열하는 것이 바람직하고, 액정 전이 온도는 투명 수지 기판을 변질시키지 않은 온도 이하에서 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 관한 액정성 화합물이 고분자 액정인 경우 고분자 액정 배향을 하기 위해서는 고분자 액정의 유리 전이 온도 이상의 온도 처리를 하는 것이 바람직하다.

또한, 액정성 화합물과 유기 용매를 포함하는 용액을 조제하고 그 용액을 도포, 건조하여 광학 이방층을 제작하는 경우, 액정 전이 온도 이상으로 가열하지 않아도 해당 온도 이하에서 액정성 화합물의 배향 처리를 하는 것도 가능하다.

본 발명에 관한 액정성 화합물이 액정성 고분자인 경우 그 화합 구조로서는 주쇄형의 액정성 고분자, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리 에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르이미드 등을 들 수 있다. 또한, 측쇄형의 액정성 고분자, 예를 들면 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리실록산, 폴리말로네이트 등을 사용할 수도 있다.

액정성 화합물을 포함하는 용액을 도포한 경우, 도포 후 용매를 건조하고 제거하여 막 두께가 균일한 액정층을 얻을 수 있다. 액정층은 열 또는 광에너지의 작용 또는 열과 광에너지의 병용으로 화학 반응에 의해서 액정 배향을 고정화할 수 있다. 특히 고분자 액정성 화합물이 아닌 단량체의 액정성 화합물은 일반적으로 점도가 낮고 열적인 외부 요인에 의해 액정 배향이 변화하기 쉽기 때문에 광 중합성 개시제를 사용하여 중합성 액정성 화합물을 광 라디칼 반응 등으로 경화 반응을 실시하여 고정화할 수 있다.

본 발명에서 액정성 화합물의 배향을 고정화할 경우, 중합성기로서 에틸렌성 불포화기를 이용한 경우, 광 중합 개시제를 사용하는 것이 반응의 활성을 높이고 제조시의 경화 시간을 단축할 수 있어 우수하다. 라디칼의 발생을 위해, 이하에 기술하는 광원을 이용할 수 있다. 예를 들면, 고압 수은 램프나 금속 할로겐 화물 램프 등의 근자외선을 강하게 흡수할 수 있는 것이 바람직하고, 360 nm 내지 450 nm의 광에 대한 물 흡광 계수의 최대값이 100 이상 내지 500 이상인 것이 바람직하다. 광 중합용 활성선으로서의 광선은 전 자선, 자외선, 가시광선, 적외선(열선)을 필요에 따라 사용할 수 있지만, 일반적으로는 자외선이 바람직하다. 자외선의 광원으로서의 저압 수은 램프(살균 램프, 형광 케미컬 램프, 블랙라이트), 고압 방전 램프(고압 수은 램프, 금속 할로겐화물 램프) 및 쇼트 아크 방전 램프(초고압 수은 램프, 크세논 램프, 수은 크세논 램프)를 들 수 있다.

한편, 에틸렌성 불포화기의 중합 반응을 위한 라디칼 중합 개시제는, 예를 들면 아조비스 화합물, 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드, 산화환원 촉매 등, 예를 들면 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, tert-부틸퍼옥토에이트, 벤조일퍼옥사이드, 이소프로필퍼카르보네이트, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 2,2-아조비스(2-아미디노프로판)히드로클로라이드 또는 벤조페논류, 아세토펜류, 벤조인류, 티오크산톤류 등을 들 수 있다. 상세한 것에 관해서는 「자외선 경화 시스템」 중합 기술센터, 63페이지 내지 147페이지, 1989년 등에 기재되어 있다. 또한, 에폭시기를 갖는 화합물의 중합에는 자외선 활성화 양이온 촉매로서, 알릴디아조늄염(헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트), 디알릴요드늄염, VIa 족 알릴로

늄염(PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>과 같은 음이온을 갖는 알릴술포염)이 일반적으로 사용된다.

또한, 라디칼 반응을 이용하여 경화 반응을 행할 경우 공기 중의 산소 존재에 의한 중합 반응의 지연을 피하기 위해서 질소 분위기하에 상기 활성선을 조사하는 것이 반응 시간의 단축화와 적은 광량으로 경화할 수 있다는 점에서 바람직하다.

이러한 반응을 이용하여, 액정성 화합물을 경화시키기 위해서는 액정성 화합물에서도 반응성기를 도입한 고분자 액정성 화합물이 아닌 단량체의 액정성 화합물을 선택하는 것이 중요하다. 이 경화 반응에 의해 액정 배향을 고정화할 수 있는 것이다.

한편, 액정성 화합물이 고분자 액정인 경우 상기 화학 반응에 의한 경화 반응을 실시하여 액정 배향을 고정하지 않을 수도 있다. 이것은, 투명 수지 기판이 열에 의해서 변질되지 않는 온도 범위, 예를 들면 90℃ 이상으로 고분자 액정 화합물이 유리 전이 온도로 액정 전이 온도를 나타내는 경우, 배향막 상에 고분자 액정을 도포하여 설치한 후, 액정 전이 온도 범위내로 가열하여 배향시킨 후 유리 전이 온도보다도 낮은, 예를 들면, 실온으로 방냉함으로써 액정 배향이 유지된다.

또한, 고분자 액정의 유리 전이 온도가 지지체의 내열성 온도보다도 높은 경우는 내열성 지지체 상에 상기 배향막을 설치하여 고분자 액정 도설 후, 고분자 액정의 유리 전이 온도 이상으로 가열하여 배향시킬 수 있다. 이것을 실온으로 방냉하여 고분자 액정 배향을 고정화한 후 본 발명의 지지체에 접착제를 사용, 전사하여 광학 보상 필름을 제작할 수 있다.

본 발명에 이용되는 용출 블록층으로서의 상기 기재와 동일한 것을 적용할 수 있다.

액정성 화합물, 배향재료, 유기산기 함유 중합체, 용출 블록층을 구성하는 재료를 도포하는 방법으로서의 유기 용매를 액정성 화합물 또는 배향막 재료를 용해한 용액을 커튼 코팅, 압출 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 인쇄 코팅, 스프레이 코팅, 와이어 바 코팅 및 슬라이드 코팅 등에서 실시할 수 있지만 이들에 한정되지 않는다.

본 발명의 광학 보상 필름의 지지체의 물성을 개량할 목적으로 가소제를 이용할 수 있다. 구체적인 가소제로서는 인산 에스테르 또는 카르복실산 에스테르가 바람직하게 사용된다. 인산 에스테르로서는 트리페닐포스페이트(TPP) 및 트리크레실포스페이트(TCP), 비페닐-디페닐포스페이트, 디메틸에틸포스페이트가 포함된다. 카르복실산 에스테르로서는 프탈산 에스테르 및 시트르산 에스테르가 대표적인 것이다. 프탈산 에스테르의 예로는, 디메틸프탈레이트(DMP), 디에틸프탈레이트(DEP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디옥틸프탈레이트(DOP) 및 디에틸헥실프탈레이트(DEHP), 에틸프타릴에틸글리콜레이트 등이 사용된다. 시트르산 에스테르로서는 시트르산 아세틸트리부틸(OACTE) 및 시트르산 아세틸트리부틸(OACTB)이 사용된다. 그 밖의 카르복실산 에스테르의 예로는 올레인산 부틸, 리시놀산 메틸 아세틸, 세바신산 디부틸, 각종 트리멜리트산 에스테르가 포함된다. 인산 에스테르계 가소제(TPP, TCP, 비페닐-디페닐포스페이트, 디메틸에틸포스페이트), 프탈산 에스테르계 가소제(DMP, DEP, DBP, DOP, DEHP)가 바람직하게 이용된다.

또한, 이중에서도 트리페닐포스페이트(TPP) 및 에틸프타릴에틸글리콜이 특히 바람직하게 이용된다.

가소제는 투명 수지의 내수성 부여 또는 그 투습성 개선을 위해 중요한 소재이지만 첨가량이 지나치게 많으면 도포층에 악영향이 확대되는 문제가 있다. 또한, 가소제의 첨가량으로서는 투명 수지 중에 통상 2 내지 15 질량%으로 첨가하는 것이 바람직하다.

투명 수지에 자외선 흡수제를 함유시킴으로써 내광성이 우수한 광학 보상 필름을 얻을 수 있다. 본 발명에 유용한 자외선 흡수제로서는 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 벤조산 유도체 또는 유기 금속 착염 등이 있다. 구체예로서 특별히 한정되는 것은 없지만, 예를 들면, 살리실산 유도체로서는 살리실산페닐, 4-t-부틸페닐살리실산 등을, 벤조페논 유도체로서는 2-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 등을, 벤조트리아졸 유도체로서는, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-5'-디-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸 등을, 벤조산 유도체로서는 레졸시놀모노벤조에이트, 2',4'-디-t-부틸페닐-3,5-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등을, 유기 착염 유도체로서는 니켈비스-옥틸페닐술파미드, 에틸-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질인산의 니켈염 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 이들 자외선 흡수제의 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하고 다른 2종 이상의 자외선 흡수제를 함유할 수도 있다. 또 고분자 자외선 흡수제, 예를 들면 특개평 6-148430 기재에 예시된 것을 사용할 수도 있다. 본 발명에서 바람직한 자외선 흡수제는 자외선의 흡수 형상이나 보존성의 관점에서 자외선 흡수제로서는 액정의 열화 방지라는 점에서 파장 370 nm 이하의 자외선의 흡수 능력이 우수하고 또한 양호한 액정 표시성이라는 점에서 파장 400 nm 이상의 가시광 흡수가 가급적 적은 것이 바람직하게 사용된다. 특히, 파장 370 nm에서의 투과율이 10 % 이하여야 하고 바람직하게는 5 % 이하, 보다 바람직하게는 2 % 이하이다. 이러한 관점에서 벤조트리아졸 유도체 또는 벤조페논 유도체가 바람직하게 사용된다.

자외선 흡수제의 첨가 방법은 알콜이나 메틸렌클로라이드, 디옥솔란 등의 유기 용매에 자외선 흡수제를 용해하고 나서 도프에 첨가하거나 또는 직접 도프 조성중에 첨가할 수도 있다. 무기 분체와 같이 유기 용매에 용해되지 않는 것은 유기 용제와 셀룰로오스 에스테르 중에 데졸 바 또는 샌드 밀을 사용하여 분산시키고 나서 도프에 첨가한다.

안티컬층을 도설하는 순서는 수지 필름 기재의 반대측에 광학 이방성층을 도설하기 전후라도 상관없지만 안티컬층이 블록킹 방지층을 겸할 경우는 먼저 도설하는 것이 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름의 액정층 위에는 상처 등의 광학적 변질을 피하기 위해서 보호층을 설치할 수도 있다. 액정층이 복수층일 경우는 중간층을 설치할 수도 있다. 보호층 또는 중간층의 재료로서는 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산/메타크릴산 공중합체, 스티렌/무수 말레이미드 공중합체, 폴리비닐알콜, 폴리(N-메틸올아크릴아미드), 스티렌/비닐톨루엔 공중합체, 니트로셀룰로오스, 폴리염화비닐, 염소화폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드, 아세트산비닐/염화비닐 공중합체, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체, 폴리메틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리카르보네이트 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등의 중합체 및 이들 유도체를 들 수 있다. 이러한 재료를 상기 도포 방법으로 용액을 조제하고 도포, 건조에 의해서 설치할 수 있



다.

광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 층을 설치하는 경우, 구성하는 재료를 용매를 사용하여 용해한 용액을 조정하여 도포할 수 있다. 이는 도설한 층의 균일성이라는 관점에서 바람직한 제조 방법이다. 사용하는 용매는 단독으로 사용할 수도 있고 또한 도설할 때의 건조성을 제어하기 위해서 2종 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수도 있다. 도설하기 위한 상기 용액의 용매는 유기 용매가 바람직하다. 예를 들면 알콜류로서는 메탄올, 에탄올, n-프로필알콜, 이소-프로필알콜, n-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산을 등을 들 수 있고 케톤류로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등을 들 수 있고 에스테르류로서는 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산아밀, 젯산에틸, 젯산메틸 등을 들 수 있고 글리콜에테르(C1 내지 C4)류로서는 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 또는 프로필렌글리콜모노(C1 내지 C4) 알킬에테르 에스테르류로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 그 밖의 용매로서 메틸렌클로라이드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체는 상기에 기재된 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조 방법을 동일하게 적용하여 제조할 수 있다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조 방법에서는 연신 조작을 하는 것이 바람직하다. 이하, 그 연신 방법에 관해서 설명한다.

본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 제조에서 셀룰로오스 에스테르 용해 도프액을 유연용 지지체에 유연 후 유연용 지지체로부터 박리하였을 때의 웹(필름) 중의 잔류 용매량에 관해서는 상기의 잔류 용매량을 구하는 식을 이용하여 요구할 수 있다.

연신 배율에 대해서는 지나치게 작으면 충분한 위상차를 얻을 수 없고, 지나치게 크면 연신이 곤란해져 파단이 발생되어 버리는 경우가 있다. 연신 배율의 더욱 바람직한 범위는 1.0 배 내지 2.5 배 범위이다.

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르를 이용하여 용액 유연 제막한 것은 특정 범위의 잔류 용매량이라면 고온으로 가열하지 않아도 연신 가능하지만, 건조와 연신을 겸하면 공정이 짧아지므로 바람직하다. 그러나, 웹의 온도가 너무 높으면 가소제가 휘산하기 때문에 15°C 내지 160°C 이하의 범위가 바람직하다.

또한, 서로 직교하는 2축 방향으로 연신하는 것은 필름의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 를 본 발명의 범위에 넣기 위해 유효한 방법이다. 예를 들면 유연 방향으로 연신했을 경우 폭 방향의 수축이 지나치게 크면  $n_z$ 의 값이 지나치게 커져 버린다. 이 경우, 필름의 폭 수축을 억제 또는 폭방향으로 연신함으로써 개선할 수 있다. 폭 방향으로 연신하는 경우 폭 방향에서 굴절률에 분포가 생기는 경우가 있다. 이것은, 텐터법을 사용한 경우에 나타날 수가 있는데, 폭 방향으로 연신함으로써 필름 중앙부에 수축력이 발생하고 단부는 고정되어 있기 때문에 생기는 현상으로 이른바 보잉 현상이라고 불리우는 것이다. 이 경우에도 유연 방향으로 연신함으로써 보잉 현상을 억제할 수 있어 폭의 위상차 분포를 적게 개선할 수 있는 것이다.

본 발명의 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르막 지지체로서 요구되는 광학 특성을 얻기 위해서는 필름을 건조한 후 필름 수지의 유리 전이 온도 이상으로 가열하고 연신하여 상기 온도 이하로 방냉하는 방법, 또한 해당 유리 전이 온도 이상으로 가열하지 않더라도 필름을 팽윤시키는 용매, 예를 들면 물/아세톤=1/1(질량비)를 이용하여 필름을 용매로 팽윤시킨 상태에서 연신할 수도 있다. 그러나 이러한 연신 방법은 유리 전이 온도 이상으로 하면 필름 중에 존재하는 가소제가 필름 표면에 용출하는 것, 팽윤시킨 상태에서 연신하는 방법은, 팽윤시키는 용액의 종류에 따라 가소제가 필름으로부터 용출할 우려가 있으므로 주의가 필요하다. 그러므로, 용액 유연법에서 필름 제막시 용매가 잔존하는 상태로 건조시키면서 연신하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름은 대량 생산을 하는 경우에는 이하에 설명하는 이유에 의해 유연 제막시, 유연 지지체상에서 제막되는 셀룰로오스 에스테르 필름의 폭 방향의 굴절률이 최대가 되도록 상기에 기재한 각종 조건을 조정하는 것이 바람직하다.

상기에 기재한 바와 같이 본 발명에 관한 광학적으로 이축성을 갖는 셀룰로오스 에스테르 지지체는, 필름의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 가  $n_x > n_y > n_z$ 의 관계를 만족하고 있다. 본 발명에서 상기 『폭 방향의 굴절률이 최대가 된다』란, 폭 방향의 굴절률  $n_x$ 가 최대가 되는 것을 의미한다.

본 발명의 광학 보상 필름은 편광판과 일체화하여 사용함으로써 보다 취급이 쉬워진다. 편광판과의 일체화를 행하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고 통상의 위상차판을 접합한 편광판을 제작하는 방법을 이용할 수 있다. 특히 본 발명의 효과가 가장 효과적으로 발휘되는 형태의 하나로서는 본 발명의 광학 보상 필름과 편광판을 각각 장치 필름의 롤형상인 채로 연속적으로 접합하는 경우이다. 본 발명에서 장치이란 100 m 이상을 표시하지만 바람직하게는 1000 m 이상이고 특히 바람직하게는 1000 m 내지 5000 m이다.

이 경우에는 투명 지지체의 굴절률이 최대가 되는 방향과 편광판의 광 투과축 방향이 모두 상기 장치 필름끼리의 폭 방향이 되는 것이 바람직하다.

그 때문에 롤형상으로 연속적으로 접합한 후 통상의 TN 모드의 액정 셀의 패널 사이즈에 맞는 잘라냄(구체적으로는 장치 필름의 기계 방향에 대해 45도의 각도로 필요한 사이즈의 장방형의 피스를 잘라낸다)으로써, 생산 효율이 좋고 광학 보상 필름이 일체화된 편광판을 얻을 수 있다.

본 발명의 편광판은 편광자와 본 발명의 광학 보상 필름을 갖는다. 또한, 본 발명의 편광판에 있어서는 사전에 제작한 편광판에 본 발명의 광학 보상 필름을 접합하는 방법 외에 본 발명의 광학 보상 필름을 편광자의 지지체로서 사용함으로써 직접 편광판을 제작하는 것도 가능하다. 예를 들면, 셀룰로오스 에스테르의 투명 지지체를 편광자측에, 액정층을 외측으로 하여 편광판과 일체화하는 경우에는 해당 셀룰로오스 에스테르를 통상의 편광판용 지지체로서 사용하는 셀룰로오스 에스테르(예를 들면 셀룰로오스 트리아세테이트) 대신 사용하여 제작하는 것도 가능하다.



이 경우 2색성 물질을 함유하는 편광자의 광 투과축과 상기 편광자에 라미네이트하는 광학 보상 시트의 광학적으로 이축성을 갖는 셀룰로오스 에스테르의 유연 제막시의 폭 방향의 연신 방향이 거의 평행하게 되도록 접합되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서 직교한다는 것은 상기 기재와 같이 축끼리가 거의 직교하고 있는 것을 나타내고 또한, 방향이 일치한다는 것은 축끼리의 방향이 거의 평행인 것을 나타낸다. 여기서 거의 평행이라는 것은 해당 각각의 축이 이루는 각이  $\pm 10^\circ$  이내이고, 바람직하게는  $\pm 3^\circ$  이내, 더욱 바람직하게는  $\pm 1^\circ$  이내인 경우를 나타낸다.

본 발명의 편광판은 본 발명의 광학 보상 필름이 편광판의 편광자와 액정 셀 사이에 위치하도록 하여 액정 셀이 근접하는 기판면의 러빙 축 방향과 편광판 투과축(여기서, 편광자의 연신 방향과 광 투과축은 직교하고 있음)이 직교하도록 접합하여, 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.

액정 표시 장치에 관해서 설명한다.

본 발명의 편광판에 사용하는 편광자로서는 종래 공지된 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐알콜과 같은 친수성 중합체로 이루어지는 필름을 요오드와 같이 2색성 염료로 처리하여 연신한 것이나, 염화비닐과 같은 플라스틱 필름을 처리하여 배향시킨 것을 사용한다. 이렇게 해서 얻어진 편광자를 셀룰로오스 에스테르 필름에 의해 라미네이트한다.

이 때 셀룰로오스 에스테르 필름 중 적어도 한 장은 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것이 필요하지만 종래 공지된 편광판용 지지체로 사용되었던 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC) 필름을 다른 편광자면의 라미네이트에 사용할 수도 있지만 본 발명에 기재한 효과를 최대로 얻기 위해서는 편광판을 구성하는 모든 셀룰로오스 에스테르 필름으로서 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

그리고, 편광판은 본 발명의 광학 보상 필름을 편광자의 적어도 한 쪽에 적층한 것으로 구성되고 한 쪽만인 경우는 다른 면에 액정층을 도설하지 않은 본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체나 그 밖의 투명 지지체 또는 TAC (트리아세테이트) 필름을 사용할 수도 있다.

이렇게 하여 얻어진 편광판이 액정 셀의 셀측 일면 또는 양면측에 설치된다. 한 쪽에 설치되는 경우 본 발명의 광학 보상 필름은 편광자에 대해 액정 셀에 가까운 쪽으로 붙여 본 발명의 액정 표시 장치를 얻을 수 있다.

본 발명의 액정 표시 장치는 제1 편광판과 액정 셀과 제1 편광판 및 액정 셀에서 뷰어측에 설치된 제2 편광판을 갖는다. 제1 편광판과 액정 셀 사이 또는 제2 편광판과 액정 셀 사이에 본 발명의 광학 보상 필름을 갖는다.

바람직한 형태를 이하에 기재한다.

제1 편광판과 액정 셀 사이 또는 제2 편광판과 액정 셀 사이 중 어느 한쪽에만 본 발명의 광학 보상 필름을 갖는 것이 바람직하다.

광학 보상 필름의 지지체를 액정 셀측을 향해 광학 보상 필름을 설치할 수 있다. 또는 액정 셀의 광학 보상 필름과 가까운 쪽의 러빙 방향과 지지체의 굴절률이 최대값이 되는 방향이 직교 또는 거의 직교하는 것이 바람직하다. 또는 액정 셀의 광학 보상 필름과 가까운 쪽의 러빙 방향과 광학 보상 필름의 러빙 방향이 거의 동일한 것이 바람직하다.

액정 표시 장치에 본 발명의 광학 보상 필름을 설치할 경우, 구동용 액정 셀 양측에 위치하는 한쌍의 기판의 상하에 배치된 상측 편광자와 하측 편광자가 통상 구성되지만, 이 때 상기 기판과 상측 또는 하측 편광자중 어느 한쪽 사이 또는 상기 기판과 상측 및 하측 편광자의 각각 사이에 본 발명의 광학 보상 필름을 적어도 1매 설치되지만, 저 비용화의 관점과 본 발명의 목적을 효과적으로 발현시키기 위해서는 상기 상측, 하측의 각각 사이에 본 발명의 광학 보상 필름을 1장씩 설치하는 것이 바람직하다.

액정 표시 장치가 특히 트위스티드 네마틱형(TN 형) 액정 표시 장치인 경우, TN형 액정 셀과 가장 가까운 기판에 상기 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체면이 접촉하는 방향으로 광학 보상 필름을 접합하고 또한 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 면 내의 최대 굴절률 방향이 상기 액정 셀과 가장 가까운 기판의 네마틱 액정의 배향 방향과 실질적으로 직교한 방향으로 접합하는 것이 본 발명의 목적을 효과적으로 발현할 수 있다. 실질적으로 직교란  $90^\circ \pm 5^\circ$  이지만,  $90^\circ$  로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 광학 보상 필름의 바람직한 배치 형태에 대해 도 6, 도 7 및 도 8을 이용하여 설명한다.

본 발명의 광학 보상 필름의 배치 형태로서는 구동용 액정 셀의 유리 기판 또는 플라스틱 기판과 편광자의 사이이면 TN형 TFT 액정 장치에 여러가지 형태로 배치하여 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 광학 보상 필름은 해당 액정 패널 양면의 각각의 편광자와 셀의 유리 또는 플라스틱 기판 사이에 배치되고 투과형 패널의 경우에 있어서 입사광측 또는 출사광측의 어느 쪽에도 배치할 수 있다. 또는 한쪽 면에 마찬가지로 광학 보상 필름을 1매 또는 2매 이상으로 배치해도 지장이 없다.

또한, 본 발명의 목적을 보다 효과적으로 발현시키는 광학 보상 필름의 배치 방법은 상기 구동용 액정 셀과 가장 가까운 기판의 러빙 방향에 상기 광학 보상 필름의 투명 지지체 면이 접촉하는 방향으로 광학 보상 필름을 배치하고 광학 보상 필름의 투명 지지체의 최대 굴절률 방향이 상기 액정 셀과 가장 가까운 기판에 접하는 러빙 방향으로 실질적으로 직교한 방향이 바람직하다. 실질적으로 직교란 상기 각각의 기준 방향과 이루는 각이  $80^\circ$  로부터  $100^\circ$  의 범위이고, 바람직하게는  $87^\circ$  이상  $93^\circ$  이하, 더욱 바람직하게는  $89^\circ$  이상  $91^\circ$  이하이지만 본질적으로  $90^\circ$  인 것이 바람직하다.

도 6, 도 7, 도 8은 각각 본 발명의 광학 보상 필름이 배치된 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개념도이

다.

도 6, 도 7, 도 8에서는 액정 셀 (27)의 상하에 광학 보상 필름 (29, 29')가 배치되고 편광자 (21, 21')가 탑재된다. (28, 28')는 액정 셀의 러빙 방향 및 틸트 방향을 나타낸다. (24, 24')는, 광학 이방층의 액정성 화합물의 배향 방향을 나타낸다. (24a, 24b)는 광학 이방층의 액정성 화합물의 틸트 방향의 개념도이다. 도 6, 도 7, 도 8에 나타내는 바와 같이, 광학 보상 필름의 틸트각 형태는 두께 방향으로 연속적으로 변화하는 경우 일정한 경우의 어느 것이라도 효과가 있다.

특히 광학 보상 필름의 투명 지지체 측의 틸트각이 광학 이방층 제작시의 공기 계면의 틸트각보다도 높고 도 6의 (24a, 24b)의 액정성 화합물의 개념도에 나타내는 바와 같은 두께 방향에 대해 틸트각이 연속적으로 변화하는 것은 효과적이다. 광학 보상 필름의 배치는 투명 지지체측을 액정 셀 기판측으로 하는 것이 더욱 효과적이다. (24, 24')의 광학 이방층의 액정성 화합물의 배향 방향은 액정성 화합물을 지지체면에 투영한 방향이고 이들 방향과 근접하는 투명 지지체 면 내에 있어서 최대 굴절률 방향 (26, 26')도 각각 실질적으로 직교하는 것이 요구된다. 실질적으로 직교란 상술한 것과 동일하다. 광학 보상 필름에는 용출 블록층, 광 배향층, 투명 지지체의 플라즈마 처리, 유기산기 함유 중합체층 등이 적절하게 설치되지만 도 6에는 생략되어 있다. 광학 보상 필름의 층 구성은 실시예에 상세하게 표시한다. 본 발명의 목적은, 도 6의 구성이 가장 효과적으로 발현할 수 있는 형태이다.

본 발명의 광학 보상 필름은 도 6과 마찬가지로 편광자와 구동용 셀의 사이에 설치된다. 편광자 대신 편광자에 편광판 보호 필름으로서 TAC 필름이 양면에 접합된 편광판을 사용하여 상술한 위치에 설치할 수도 있고 편광판 보호 필름의 구동용 셀 측에 편광판 보호 필름 대신 본 발명의 광학 보상 필름을 사용할 수도 있다.

#### <실시예>

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하지만 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

#### <실시예 1>

##### <<광학 보상 필름 1A, 1B의 제작>>

이하와 같이 하여 광학 보상 필름 1A, 1B를 각각 제작하였다.

##### <<셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1의 제작>>

아세틸기의 치환도 2.00, 프로피오닐기의 치환도 0.80, 점도 평균 중합도 350의 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 100 질량부, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2기압이 되었다. 이 도프를 아즈미 필터(주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후 24 시간 정지하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 5 질량부를 염화메틸렌 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하여 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 상기 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하고 스테틱 믹서로 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 30℃에서 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 25℃의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 다시 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시의 웹 중의 잔류 용매량은 100 질량%이었다. 이어서, 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화 시킴으로써 120℃에서 폭 방향으로 1.65배, 유연 방향(길이 방향)으로 1.1배 연신하였다. 연신 종료후, 일단 필름 온도를 80℃까지 냉각한 후, 주속이 다른 롤러를 사용하여 130℃에서 길이 방향으로 1.1배 연신하였다. 롤러 반송하면서 130℃에서 10분간 건조시켜 막 두께 100 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름(셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1)을 얻었다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤상으로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250℃의 엠보스링을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

얻어진 필름 롤에서 필름 폭 방향의 중앙부로부터 샘플링하여 지상축(遲相軸) 방향의 굴절률  $n_x$ , 진상축(進相軸) 방향의 굴절률  $n_y$ , 두께 방향의 굴절률  $n_z$ 를 하기에 의해 측정하여,  $R_o$ ,  $R_t$ 를 각각 산출했다. 중앙부에서 84.0 nm, 175 nm이었다.

여기서,  $R_o = (n_x - n_y) \times d$ ,  $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ .

단,  $d$ 는 필름의 두께(nm)이다. 또한, 지상축 방향은 각 샘플 모두 필름의 폭방향에 대해  $\pm 1.6^\circ$ 의 범위로 되어 있었다.

자동 복굴절계 KOBRA-21 ADH (오지 게이소쿠 기끼(주) 제품)를 이용하여 23℃ 55% RH의 환경하에 파장이 590 nm에 있어서, 3차원 굴절률 측정을 하여 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 를 구하였다. 또한, 하기에 기재의 방법을 이용하여 수분율을 측정한 결과 1.8 %이었다.

##### <<수분율 측정 방법>>

셀룰로오스 에스테르 필름 시료를 10 cm<sup>2</sup>의 크기로 재단하여 23℃, 80% RH의 조건하에서 48시간 방치한 후, 그 질량을 측정하여 W1로 하였다. 상기 필름을, 120℃에서 45분간 가열 건조 처리를 실시한 뒤 그 질량을 측정하여 W2로 하였다. 각각 얻어진 측정값으로부터 하기 계산식에 의해, 23℃, 80% RH에서의 수분율을 측정한다.

$$\text{수분율}(\%) = ((W1 - W2) / W2) \times 100$$

#### <<배향층의 제작>>

이하의 방법에 의해 셀룰로오스 에스테르막 지지체 a1 상에 배향층을 도설하여 이하와 같이 배향층을 제작하였다.

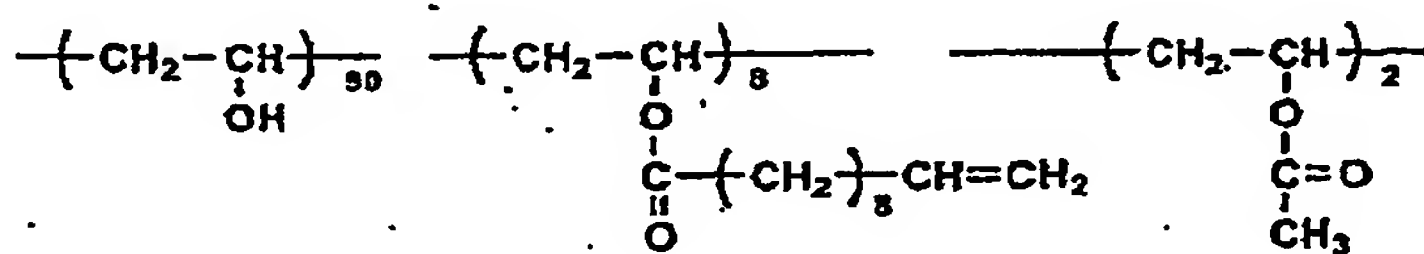
##### (배향층 A의 제작)

상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1에 젤라틴 박막(0.1  $\mu$ m)를 도설하고 직쇄 알킬 변성 폴리비닐알콜 (MP203, 클라레 (주)제품) 메탄올/물 = 1:4용액을 와이어 바 #3에 의해 도포하였다. 이들을 80℃ 온풍으로 건조시킨 후, 지지체 면 내에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1의 굴절률이 최대의 방향과 직교하는 방향에 러빙 처리를 하여 배향층을 형성하였다. 이것을 배향층 A로 한다.

##### (배향층 B의 제작)

상기 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1에 젤라틴 박막(0.1  $\mu$ m)를 도설하여 하기에 표시하는 구조를 갖는 알킬 변성 폴리비닐 알콜 : 메탄올/물 = 1:4용액을 와이어 바 #3에 의해 도포하였다. 이것을 65℃ 온풍으로 건조시킨 후, 지지체의 면 내에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a1의 굴절률이 최대의 방향으로 직교하는 방향에 러빙 처리를 하여 배향층을 형성하였다. 이것을 배향층 B로 한다.

#### 화학식 4



또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름의 방향에 관해서는 배향층을 도포한 지지체를 배향층면 측에서 보아 직선형으로 러빙한 방향을 Y 축의 + 방향으로 간주하고 그에 직교하는 X 축을 동일하게 지지체면 내에 설정하여 기준 배치로 하였다. 이후, 광학 보상 필름면의 면내 방향 특징에 관해서는 특별하게 언급하지 않는 한 러빙 방향을 기준으로 동일하게 하였다.

상기에서 제작한 배향층 A, B의 특성과 액정성 화합물의 조합에 의해 얻어지는 액정성 화합물의 배향 특성은 이하의 순서로 결정하였다.

각 배향층(A, B의 2종류)과 하기 기재의 용액 LC-1, LC-2를 각각 조합하여 각 배향층의 특성을 검토하였다. 액정성 화합물 용액 LC-1, LC-2의 액정성에 관해서는 모두 에난티오토픽한 네마틱층을 발현하는 것을 알 수 있다.

배향 특성의 검토 방법으로는 배향층을 도포한 슬라이드 유리를 사용하여 각각의 배향 처리를 하고 용액 LC-1, LC-2를 배향층 상에 도포 후 용제를 건조시켜 배향층이 안티 병렬이 되도록 합하였다. 또한, 핫스테이지를 사용하여 액정 온도 범위에서 오르토스코프상, 코노스코프상의 관찰을 하고 자동 복굴절계를 사용하여 안티 병렬 처리를 했을 때의 평균 틸트각을 측정하였다.

각각의 배향층에 용액 LC-1, LC-2를 도포, 건조, 열 처리를 하여 액정성 화합물의 한쪽 면에만 배향층을 배치하고 또 한쪽 면은 공기 계면이 되도록 시료를 제작하여 이것을 상기 기재와 동일하게 관찰, 측정을 하여 액정성 화합물과 배향층의 조합에 의해 얻어지는 평균 틸트각의 값을 얻었다.

각각의 액정성 화합물을 포함하는 층을 경화시킨 층은 모두 막 두께 0.9  $\mu$ m인 광학 이방층이었다. 이러한 필름의 평균 틸트각을 오지 게이소꾸 제품 K08RA 를 이용하여 측정하였다.

##### (LC-1의 조성)

MEK	89.5부
화합물 1	2부
화합물 2	4부
화합물 3	3부
일가큐어 369 (시바 스페셜리티 케미컬즈 제품)	1.5부

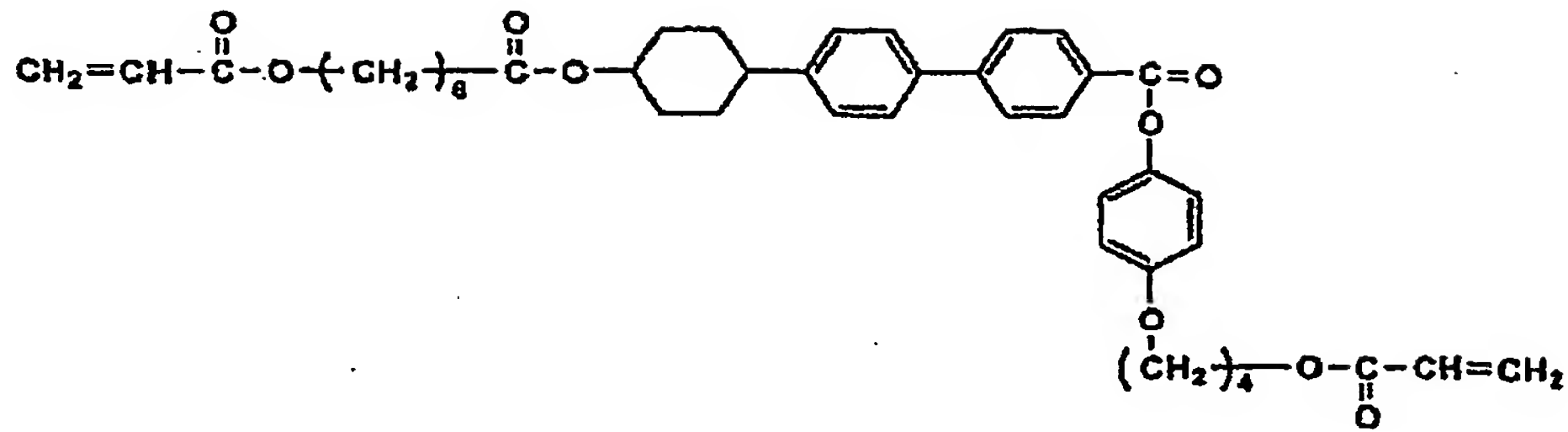
##### (LC-2의 조성)

MEK	89.5부
화합물 1	3부
화합물 2	3부
화합물 3	5부
일가큐어 369 (시바 스페셜리티 케미컬즈)	1.5부



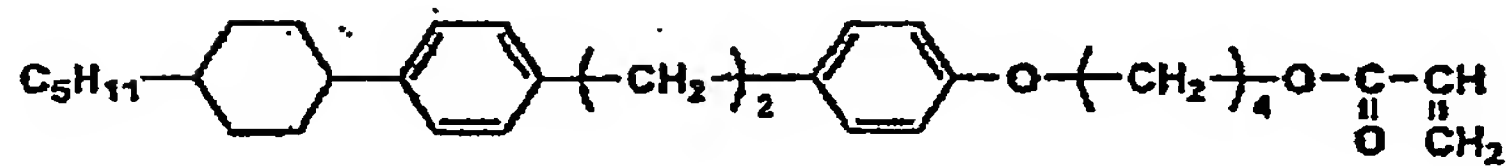
화학식 5

화합물1



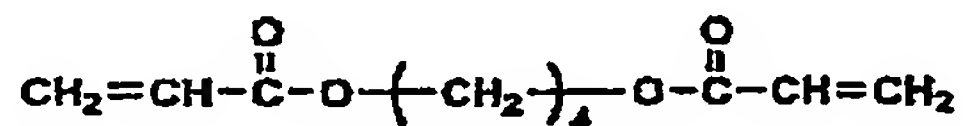
화학식 6

화합물2



화학식 7

화합물3



배향층	액정용액	안티병렬 처리시 평균틸트각	한 면이 공기 계면일때의 평균틸트각
A	LC-1	4°	36°
A	LC-2	4°	7°
B	LC-1	호메오토로픽	83°
B	LC-2	호메오토로픽	47°

이 결과에서 배향층 A, B의 프리틸트각은 각각 약 5° 이하 80° 이상이고 용액 LC-1은 공기 계면에서 높은 틸트각을, LC-2는 공기 계면에서 낮은 틸트각을 제공한다는 것이 표시되었다.

<<광학 보상 필름의 제작>>

다음으로 광학 보상 필름을 이하와 같이 제작하였다.

(광학 보상 필름 1A의 제작)

상기에서 제작한 배향층 A위에 상기 용액 LC-1을 와이어 바 #5를 사용하여 도설하였다. 또한 이것을 55°의 무풍 상태로 30초 건조, 계속해서 75°, 30초 열 처리를 하고 98 kPa에서 60초간 질소 퍼지한 후 산소농도 0.1 % 조건하에서 450 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선에 의해 경화시킨 막을 제작하였다. 이렇게 해서 얻어진 1층의 액정 배향층을 갖는 광학 보상 필름 1A를 얻었다.

<<광학 보상 필름 1B의 제작>>

상기에서 제작한 배향층 B위에 상기의 용액 LC-2를 와이어 바 #5를 사용하여 도설하였다. 또한 이것을 55

\* 의 무풍 상태로 30초 건조, 계속해서 75°, 30초간 열 처리를 하여 98 kPa에서 60초간 질소 퍼지한 후 산소 농도 0.1 % 조건하에서 450 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선에 의해 경화시킨 막을 제작하였다. 이렇게 해서 얻어진 1층의 액정 배향층을 갖는 광학 보상 필름 1B를 얻었다.

다음으로 이하의 방법에 의해 광학 보상 필름 1A, 1B 에 관해서 시야각 측정을 하였다.

광학 보상 필름 1A, 2A 에 관해서 각각 이하와 같이 액정 셀의 관찰자측 유리 기판과 편광판 사이에 배치하여 접합하고 패널로 평가하였다. 이 광학 보상 필름은 액정 셀측이 지지체에 접하여 액정 셀의 근접하는 기판 면의 러빙 방향이 본 발명의 광학 보상 필름 1A, 1B의 러빙축 Y 방향과 일치하도록 배치하여 해당 러빙축과 편광판 투과축이 직교하도록 접합하였다. 액정 셀은, NEC 제품 15인치 표시 장치 Multi Sync LCD 1525J의 사전에 접합되었던 광학 보상 필름 및 편광판을 박리시킨 것을 사용하였다. 이렇게 해서 얻어진 본 발명의 광학 보상 필름을 접합한 액정 패널을 ELDIM사 제품 EZ-contrast에 의해 시야각을 측정하였다. 시야각은, 액정 패널의 백색 표시와 흑색 표시시의 콘트라스트비가 10 이상을 표시하는 패널면에 대한 법선 방향으로부터의 경사각의 범위로 표시했다. 그 결과 본 발명의 광학 보상 필름에 관해서 얻어진 시야각의 값을 표 1에 표시하였다.

#### <<광학 보상 필름 2A, 2B의 제작>>

아세틸기의 치환도 1.60, 프로피오닐기의 치환도 1.20, 점도 평균 중합도 400의 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2기압이 되었다. 이 도프를 아즈미 필터(주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 및 AEROSIL R972V (일본 에어로질 (주) 제품) 1 질량부를 염화메틸렌 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하여 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 상기 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여, 스택틱 믹서에 의해 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 30℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에 25℃의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 100 질량%이었다. 계속해서 동시 이축 연신 텐터를 사용하여 박리시킨 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시킴으로써 120℃에서 폭방향으로 1.2배, 유연 방향(길이 방향)에 1.05배 연신하였다. 연신 종료후, 일단 필름 온도를 80℃까지 냉각한 후, 주속이 다른 롤러를 사용하여 130℃에서 길이 방향으로 1.1배 연신하였다. 롤러 반송하면서 130℃에서 10분간 건조시켜, 막 두께 100 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름(셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a2)를 얻었다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a2는 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250℃의 엠보스링을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

얻어진 필름 롤에서 필름 폭 방향의 중앙부로부터 샘플링하여 지상축 방향의 굴절률 nx, 진상축 방향의 굴절률 ny, 두께 방향의 굴절률 nz를 광학 보상 필름 1A, 1B의 제작, 평가와 동일하게 하여 R<sub>0</sub>, R<sub>t</sub>를 각각 산출했더니, 모두 중앙부에서 34.0 nm, 175 nm이었다.

또한, 지상축의 방향은 각 샘플 모두 필름의 폭방향에 대해 ±1.3도의 범위로 되어 있었다. 상술한 방법으로 수분율을 측정한 결과 2.1 %이었다.

이 지지체를 이용하여 광학 보상 필름 1A, 1B의 제작시와 동일하게 그 지지체 상에 배향층을 조제하고 계속해서 액정성 화합물을 도포하여 광학 보상 필름 2A, 2B를 얻었다. 또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름의 방향도 동일하게 하였다.

다음으로 제작한 광학 보상 필름 2A, 2B 에 관해서 시야각 측정을 하였다. 얻어진 시야각의 값을 표 1에 표시하였다.

#### <<광학 보상 필름 3A, 3B의 제작, 평가>>

아세틸기의 치환도 2.30, 프로피오닐기의 치환도 0.5, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여, 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2 기압이 되었다.

이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 3 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 3 질량부, 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 5 질량부를 염화메틸렌 90 질량부와 에탄올 10 질량부를 혼합하여 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다.

상기 도프 100 질량부에 대해 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하고 스택틱 믹서에 의해 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 35℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에 35℃의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시의 웹 중의 잔류 용매량은 70 질량%이었다.

계속해서 120℃의 오븐 내에서 롤 반송하면서 오븐 입구 직후의 롤 주속에 대해 오븐 출구 직전의 롤 주속을 2.7배가 되도록 하여 유연 방향(필름의 장축 방향)에 2.7배 연신하였다. 연신 후, 즉시 60℃까지 냉각하였다. 또한 텐터를 사용하여 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 고정된 채로 140℃에서 5분

건조시켜 막 두께 165  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 에스테르 필름(셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a3을 얻었다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a3은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 270°C의 엠보스링을 대고 10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

얻어진 필름 롤로부터 필름 폭 방향의 중앙부에서 샘플링하여 지상축 방향의 굴절률  $n_x$ , 진상축 방향의 굴절률  $n_y$ , 두께 방향의 굴절률  $n_z$ 를 상기와 같이 하여 측정하고  $R_o$ ,  $R_t$ 를 각각 산출했더니 중앙부에서 197 nm, 155 nm이었다.

또한, 지상축의 방향은 필름의 폭방향의 중앙부에서는 장척 방향(제막 방향)에 대해 0°, 단부는 0.9°와 -0.9°로 되어 있었다. 상술한 방법으로 수분율을 측정한 결과 2.0 %이었다.

이 지지체를 사용하여 광학 보상 필름 1A, 1B의 제작과 동일하게 그 지지체상에 배향층을 조제하고 계속해서 액정성 화합물을 도포하여 광학 보상 필름 3A, 3B를 얻었다.

또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름의 방향에 대해서는 동일하게 하였다.

제작한 광학 보상 필름 3A, 3B에 관해서 상기 기재의 방법과 동일하게 하여 시야각 측정을 하였다. 얻어진 시야각의 값을 표 1에 표시하였다.

#### <<광학 보상 필름 4A, 4B의 제작>>

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 사용하는 셀룰로오스 에스테르를 아세틸기의 치환도 1.90, 부티릴기의 치환도 0.75, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트로 변경한 이외는 광학 보상 필름 1A, 1B의 제작과 동일하게 하여 100  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a4 및 필름 롤을 제작하였다.

얻어진 필름 롤에서 필름 폭 방향의 중앙부로부터 샘플링하여 지상축 방향의 굴절률  $n_x$ , 진상축 방향의 굴절률  $n_y$ , 두께 방향의 굴절률  $n_z$ 를 상기와 동일하게 측정하고  $R_o$ 를 산출한 바 중앙부에서 150 nm, 135 nm이었다.

또한, 지상축의 방향은 필름 폭 방향의 중앙부에서는 폭방향에 대해 0°, 단부는 5°와 -5°이다. 상술한 방법으로 수분율을 측정한 결과, 1.3 %이었다.

이 지지체를 사용하여 동일하게 그 지지체 상에 배향층을 조제하고 계속해서 액정성 화합물을 도포하여 광학 보상 필름 4A, 4B를 얻었다.

또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름의 방향에 관해서는 상기와 동일하게 하였다. 제작한 광학 보상 필름 4A, 4B에 관해서 시야각 측정을 하였다.

얻어진 시야각의 값을 표 1에 표시하였다.

#### <<광학 보상 필름 5A, 5B의 제작>>

아세틸기 치환도 2.00, 프로피오닐기의 치환도 0.80, 점도 평균 중합도 350의 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리콜레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 아세트산메틸 175 질량부, 에탄올 75 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 65°C까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2기압이 되었다. 이 도프를 아즈미 필터(주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후 24 시간 정지하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 5 질량부를 아세트산 메틸 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하여 교반 용해하고 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여 스테틱 믹서에 의해 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 50°C로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 55°C의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후 스테인레스 벨트 이면에 1°C의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 질량%이었다. 계속해서 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시킴으로써 150°C에서 폭방향으로 1.9배, 유연 방향(길이 방향으로 1.05배 연신하였다. 연신 종료 후, 일단, 필름 온도를 80°C까지 냉각한 후 주축이 다른 롤러를 사용하여 130°C에서 길이 방향으로 1.05배 연신하였다. 또한 롤러 반송하면서 130°C에서 10분간 건조시켜, 막 두께 120  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 에스테르 필름(셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a5를 얻었다.

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 a5는 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제조의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤상으로 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250°C의 엠보스링을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

얻어진 필름 롤에서 필름 폭 방향의 중앙부로부터 샘플링하여 지상축 방향 굴절률  $n_x$ , 진상축 방향 굴절률  $n_y$ , 두께 방향의 굴절률  $n_z$ 를 상기와 동일하게 하여 측정하고  $R_o$ ,  $R_t$  길이를 각각 산출했더니, 165.0 nm, 185 nm이었다.

또한, 지상축의 방향은 각 샘플 모두 필름 폭 방향에 대해  $\pm 1^\circ$  범위로 되어 있었다. 상술한 방법으로 수분율을 측정한 결과 1.6 %이었다.

이 지지체를 사용하여 동일하게 그 지지체 상에 배향층을 조제하고 또한 액정성 화합물을 도포하여 광학 보상 필름 5A, 5B를 얻었다.

또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름 방향에 관해서는 상기와 같이 하였다. 다음으로 제작한 광학 보상 필



를 5A, 5B 에 관해서 시야각 측정을 하였다.

얻어진 시야각의 값을 표 1에 표시하였다.

또한, 비교예로서, NEC 제품 15인치 표시 장치 Multi Sync LCD 1525J의 사전에 접합되어 있던 광학 보상 필름을 박리하여 실시예 2에 기재의 셀룰로오스 에스테르 필름(보호 필름 1, 광학적인 이축성 없음)을 접합한 것 이외는 상기 한 광학 보상 필름 1A, 1B와 동일하게 하여 시야각 측정을 하였다.

[표 1]

광학 보상 필름 시료 번호	시야각 좌	시야각 우	시야각 상	시야각 하	비고
1A	60°	60°	45°	30°	본발명
1B	60°	60°	40°	30°	본발명
2A	60°	60°	40°	30°	본발명
2B	60°	60°	40°	30°	본발명
3A	65°	65°	45°	30°	본발명
3B	60°	60°	45°	30°	본발명
4A	65°	65°	40°	35°	본발명
4B	60°	60°	45°	30°	본발명
5A	65°	65°	45°	35°	본발명
5B	60°	60°	40°	30°	본발명
보호 필름 1	35°	35°	25°	20°	비교예

표 1에서 본 발명의 광학 보상 필름은 비교와 비교해서 매우 높은 시야각 개선 효과를 표시하는 것을 알 수 있다.

<실시예 2>

<<편광판 제작>>

(보호 필름 1의 제작)

아세틸기 치환도 2.92, 점도 평균 중합도 300의 셀룰로오스 트리아세테이트 100 질량부, 에틸프타칼에틸글리코레이트 2 질량부, 트리페닐포스페이트 10 질량부, 염화메틸렌 350 질량부, 에탄올 50 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2 기압이 되었다.

이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후 24 시간 정처하여 도프 중의 거품을 뺐다.

또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스 트리아세테이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 3 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 7 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 5 질량부 및 AEROSIL 200V(일본 에어로질 (주) 제품) 1 질량부를 염화메틸렌 90 질량부와 에탄올 10 질량부를 혼합하여 교반 용해하고 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여 스테틱 믹서에 의해 충분히 혼합한 후 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 35℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 35℃의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다.

박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 질량%이었다. 계속해서 박리시킨 웹의 양단을 고정하면서 120℃에서 10분간 건조시켜 막 두께 80 ㎍의 셀룰로오스 에스테르 필름(보호 필름 1)을 얻었다.

실시예 1에서 얻어진 광학 보상 필름 5A, 5B를 각각 60℃, 2 mol/l 농도의 수산화나트륨 수용액중에 2분간 침전하여 세정한 후 100℃에서 10분간 건조하여 알칼리 강화 처리 셀룰로오스 에스테르막을 얻었다.

또한, 두께 120 ㎍의 폴리비닐알콜 필름을 요오드 1 질량부, 붕산 4 질량부를 포함하는 수용액 100 질량부에 침전하여 50℃에서 4배로 연신하여 편광막(편광자 1)을 만들었다.

상기 편광자 1의 단면에 알칼리 강화 처리한 광학 보상 필름 5A, 5B의 지지체 면측을 그 반대면에 보호 필름 1을 동일하게 알칼리 강화 처리 보호한 것을, 완전 강화형 폴리비닐 알콜 5 % 수용액을 접착제로 사용하여 각각 접합시켜 편광판을 제작하였다 (편광판 A, B). 편광자의 편광 축과 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 폭 방향이 이루는 각도는 편광 축의 흡수 축과 광학 보상 필름의 러빙 축이 평행하도록 접합시켰다.

이상과 같이 제작한 편광판은 액정 셀의 관찰자 측 기판 면 상에 상기 기판면의 러빙 방향이 광학 보상 필름 5A, 5B의 + Y 방향과 일치하도록 배치 접합하였다. 또한, 액정 셀의 반대측 면에 보호 필름 1만으로 제작한 편광판을 투과축이 근접하는 기판의 러빙축과 평행하도록 배치하였다.

또한, 러빙 처리한 광학 보상 필름의 방향에 대해서는 실시예 1에 의거하였다.

다음으로 실시예 1의 방법에 따라 제작한 편광판 A, B를 접합한 액정 패널에 관해서 시야각 측정을 하였다. 그 결과 본 발명의 편광판에 대해 얻어진 시야각의 값을 하기에 표시한다.

시야각				
	좌	우	상	하
액정 패널(편광판 A 사용)	60°	60°	40°	30°
액정 패널(편광판 B 사용)	60°	60°	40°	30°
비교(보호 필름 1 사용)	35°	35°	25°	20°

상기에서 본 발명의 편광판은 실시예 1에 기재의 보호 필름을 조립한 비교의 액정 패널과 비교해서 매우 높은 시야각 개선 효과를 표시한다.

### <실시예 3>

#### <<셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 1 내지 9의 제조>>

하기의 제조 방법 1을 이용하여 표 2에 기재의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 1 내지 4, 제조 방법 2를 이용하여 표 2에 기재의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 5 내지 9를 각각 제조하였다.

##### (제조 방법 1)

표 2에 표시하는 셀룰로오스 수지(상세한 내용은 하기에 기재)를 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부, 트리페닐 포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부를 1.2기압으로 조정하였다. 이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 도프 중의 거품을 뺐다.

또한 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171 (시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 및 AEROSIL R 972 V (일본 에어로질(주)제품)를 각각 1 질량부를 염화메틸렌 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하여 교반 용해하고 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 상기 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여 스타텍 믹서에 의해 충분히 혼합한 후 다이로부터 스테인레스 벨트상에 도핑 온도 30℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 25℃ 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초 간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 100 질량%이었다.

계속해서 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시킴으로써 120℃로 폭 방향에 1.05배, 유연 방향(길이 방향)으로 1.15배 연신하였다. 연신 종료 후, 일단 필름 온도를 80℃까지 냉각한 후 주축이 다른 롤러를 이용하여 130℃에서 길이 방향으로 1.05배 연신하였다. 또한 롤러 반송하면서 130℃에서 10분간 건조시켜 막 두께 100 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다. 제조 방법 1에서 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때 필름 단부에 온도 250℃의 엠보스링을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

##### (제조 방법 2)

표 2에 표시하는 셀룰로오스 수지(상세한 내용은 하기에 기재)를 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 온도를 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2기압이 되었다.

이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후 24 시간 정치하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 3 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 3 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 5 질량부를 염화메틸렌 90 질량부와 에탄올 10 질량부를 혼합하여 교반 용해하고 자외선 흡수제 용액을 조제하였다.

상기 도프 100 질량부에 대해 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여 스타텍 믹서에 의해 충분히 혼합한 후 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 35℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 35℃ 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 질량%이었다.

계속해서, 120℃ 오븐 내에서 롤 반송하면서 오븐 입구 직후의 롤 주축에 대해 오븐 출구 직전의 롤 주축을 1.15배가 되도록 하여 유연 방향(필름의 장척 방향)에 1.15배 연신하였다. 연신 후, 즉시 60℃까지 냉각하였다. 또한 텐터를 사용하여 웹의 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 고정된 채로 140℃에서 5분간 건조시켜 막 두께 80 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다.

이 셀룰로오스 에스테르 필름은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000

m의 필름을 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때 필름 단부에 온도 270℃의 엠보스링을 대고 10 μm의 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

상기 기재의 제조법 1 및 2의 각각에 사용한 셀룰로스 수지의 상세를 하기에 표시한다.

셀룰로오스 수지 1: 아세틸기 치환도 2.65의 셀룰로오스아세테이트(수평균 분자량 170000)

셀룰로오스 수지 2: 아세틸기 치환도 2.92의 셀룰로오스아세테이트(수평균 분자량 200000)과 아세틸기 치환도 2.45의 셀룰로오스아세테이트(수평균 분자량 10 0000)을 혼합하여 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.65가 되도록 조정하였다.

셀룰로오스 수지 3: 아세틸기 치환도 2.51의 셀룰로오스아세테이트(수평균 분자량 150000)과 아세틸기 치환도 2.86의 셀룰로오스아세테이트(수평균 분자량 180000)을 혼합하고 혼합후의 평균 아세틸기 치환도가 2.65가 되도록 조정하였다.

셀룰로오스 수지 4: 아세틸기 치환도 2.10, 프로피오닐기 치환도 0.80 (수평균 분자량 120000)

셀룰로오스 수지 5: 아세틸기 치환도 1.80, 프로피오닐기 치환도 0.90 (수평균 분자량 120000)

본 발명에 관한 셀룰로오스 에스테르 수지의 수평균 분자량은 고속 액체 크로마토그래피를 이용한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정하였다. 이하에 측정 조건을 표시한다.

#### <<측정 조건>>

용매: 메틸렌클로라이드

컬럼: Shodex K806, K805, K803G (쇼와 덴코 (주)제품을 3개 접속하여 사용.)

컬럼 온도: 25℃

시료 농도: 0.1 질량%

검출기: RI Model 504 (GL 사이언스사 제품)

펌프: L 6000 (히다찌 세이사꾸쇼(주) 제품)

유량: 1.0 ml/min

교정곡선: 표준 폴리스티렌 STK standard (폴리스티렌(도소(주)제품)의 여러 종류의 분자량을 준비하여 교정 곡선을 작성하고 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량으로 환산)

또한, 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 1 내지 9의 각각에 대해 면내 방향의 리타데이션치( $R_o$  (nm), 두께 방향의 리타데이션 값  $R_t$  (nm),  $R_t/R_o$ ) 측정을 자동 복굴절계 KOBRA-21 ADH (오지 게이소꾸 기끼 (주) 제품)를 사용하여 23℃, 55% RH의 환경하에서 파장이 590 nm에서 리타데이션의 각도 특성치를 얻었다.

상기 기재의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 1 내지 9의 특성을 표 2에 표시한다.

[표 2]

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 번호	수지	제조 방법	막 두께 (μm)	$R_o$ (nm)	$R_t$ (nm)	$R_t/R_o$
1	1	제조 방법 1	100	66.0	70.1	1.06
2	2	제조 방법 1	100	65.0	72.1	1.11
3	3	제조 방법 1	100	70.0	64.1	0.92
4	4	제조 방법 1	100	69.0	73.5	1.07
5	1	제조 방법 2	80	55.2	50.8	0.92
6	2	제조 방법 2	80	54.6	58.8	1.08
7	3	제조 방법 2	80	60.1	52.5	0.87
8	4	제조 방법 2	80	63.2	70.8	1.12
9	5	제조 방법 2	80	65.0	72.3	1.11

#### <<광학 보상 필름 시료 A의 제작>>

표 3에 표시한 바와 같이 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 1에 후술하는 플라즈마 처리를 실시한 뒤, 후술하는 용출 블록층 (2), 배향층 (2), 광학 이방층 (LC-2)을 차례로 적층하여 광학 보상 필름 시료 A를 제작하였다.

#### <<광학 보상 필름 시료 B 내지 M의 제작>>

광학 보상 필름 시료 A의 제작에서 표 3에 표시하는 구성을 사용하는 이외는 동일하게 하여 광학 보상 필름 시료 B 내지 M을 각각 표 3에 표시한 바와 같이 제작하였다.



[표 3]

광학 이방체		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
광학 보상 필름	액정층 2	0	-	0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-
	액정층 1	-	0	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
광배향층	배향층 2	0	-	0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-
	배향층 1	-	0	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
용출 블록층	2	0	-	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	1	-	-	-	-	0	-	0	0	0	-	0	0	-
유기산 중합체층		-	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-
플라즈마 처리		0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
셀룰로오스 에스테르 필름 지지체		1	2	3	4	1	3	4	6	7	8	9	10	-
0:사용, -:비사용														

광학 보상 필름 시료 제작에서 사용한 플라즈마 처리, 유기산기 함유 중합체층의 도설, 용출 블록층 1 또는 2의 제작, 배향층 1 또는 2의 도설, 액정층 1 또는 2의 도설 등에 관해서 하기에 상세하게 표시한다.

#### <<플라즈마 처리>>

장치 1: 연속 대기압 플라즈마 방전 처리 장치(도 9에 개략도를 표시)

전원: 하이덴 연구사 제품 PHF-4K

전원 주파수: 10 kHz

장치 1을 사용하여 표 2에 표시하는 구성으로 투명 수지 필름을 필요한 시료에 대해 플라즈마 처리하였다.

전원 출력:  $400 \text{ W/m}^2$

처리 가스: 아르곤:산소:수소 = 10:1:0.38 (압력비)의 비율이 되도록 매스 플로우 컨트롤러로 유량을 제어하여 믹서로 혼합한 것을 처리실에 도입하였다. 처리 시간은 60초였다.

#### <<유기산기 함유 중합체층의 도설>>

아세트산 비닐:무수 말레인산:말레인 산= 2:1:1(몰비)의 공중합체 50 g를 무수 아세톤 500 g과 아세트산 에틸 500 g 중에 용해하여 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 건조막 두께가 100 nm이 되도록 와이어 바에서 도포, 건조하였다.

#### <<용출 블록층 제작>>

(용출 블록층 1의 제작)

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 하기 활성선 경화층용 도포 조성물을 와이어 바 도포하여 건조 후 질소 분위기 하  $200 \text{ mJ/cm}^2$  (365 nm의 광량)의 자외선을 조사하여 경화하였다. 경화 후의 용출 블록층의 막 두께는 3  $\mu\text{m}$ 이었다.

(활성선 경화층용 도포 조성물)

디펜타에리스리톨헥사 아크릴레이트 단량체 70 g

디펜타에리스리톨헥사 아크릴레이트 2량체 15 g

디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 3량체 이상의 성분 15 g

디에톡시벤조페논 광반응 개시제 4 g

프로필렌글리콜모노메틸에테르 75 g

메틸에틸케톤에테르 75 g

(용출 블록층 2의 제작)

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 하기 중합체 도포액을 조정하고 건조막 두께가 0.2  $\mu\text{m}$ 가 되도록 와이어 바 도포하여 건조하였다.

(중합체 도포액의 조제)

폴리비닐피롤리돈 (수평균 분자량 110만) 1 g

용매 조성

물:메탄올 프로필렌글리콜모노메틸에테르 = 50:45:5 (질량비) 200 g

# <<배향층의 도설>>

## (배향층 1의 도설)

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 도설된 용출 블록층의 위에 선에버 5291 (닛산 가가꾸 제품)를 건조막 두께가 0.1  $\mu\text{m}$ 이 되도록 압출 코팅기로 도포하였다. 이것을 110°C에서 3시간 건조시킨 후, 러빙 처리를 하여 배향층을 형성하였다. 러빙 처리의 방향은 x 방향에 대해 지지체 면 내에서 직교한 방향으로 하였다.

## (배향층 2의 도설)

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 상기 플라즈마 처리 또는 유기산기 함유 중합체가 도설된 위에 직쇄 알킬 변성 폴리비닐알콜(MP203, 클라레 (주) 제품)를 물:메탄올= 60:40 (질량비)의 1 질량%의 용액을 제작하고, 건조막 두께가 0.2  $\mu\text{m}$ 가 되도록 압출 코팅기로 도포하였다. 이들을 80°C 온풍으로 건조시킨 후 러빙 처리를 하고 배향층을 형성하였다. 러빙 처리 방향은 x 방향에 대해 지지체 면내에서 직교한 방향으로 하였다. 이 배향층은 용출 블록층으로서도 기능할 수 있다.

# <<액정층의 도설>>

## (액정층 1의 도설)

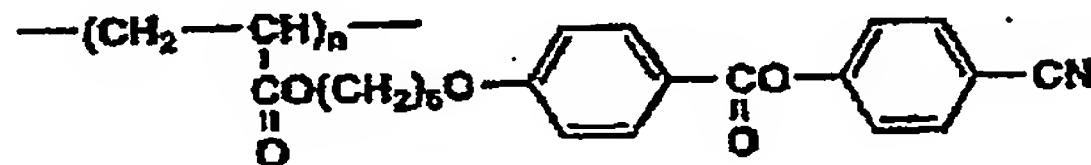
셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 도설된 러빙 처리가 끝나고 배향막 상에 LC-1(5 g)를 45 g의 클로로포름에 용해시켜 10 질량%의 용액을 인쇄법에 의해 도포하였다. 110°C의 핫 플레이트 상에서 건조하여 오븐에서 배향을 위해 110°C로 30분간 열 처리한 후 실온중에 추출하여 냉각하고 LC-1을 배향 고정화하였다. LC-1의 유리 전이 온도는 90°C이다. 액정층의 막 두께는 1.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

## (액정층 2의 도설)

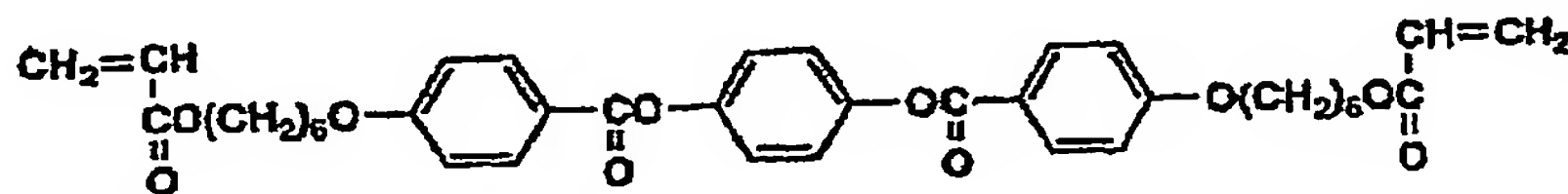
셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 도설된 러빙 처리가 끝나고 배향막 상에 LC-2를 1.6 g, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트(MI01: 동아 합성(주)제품) 0.4 g 및 광중합 개시제(일가큐어 907: 시바 가이시 제품) 0.01 g을 3.65 g의 메틸에틸케톤에 용해하여 얻어진 도포액을 압출 코팅기로 도포하였다. 여기에 금속의 프레임틀을 붙여 고정하고 건조와 배향을 위해 120°C의 고온조 중에서 3분간 가열하여 액정성 화합물을 배향시켰다. 다음으로 고압 수은등을 사용하여 질소 분위기하에서 조도 10 mW/cm<sup>2</sup>로 30초간 자외선을 조사하여 가교 반응에 의해 배향을 고정화하였다. 실온까지 방냉하여 시료를 얻었다. 액정층의 막 두께는 1.2  $\mu\text{m}$ 이었다.

## 화학식 8

LC-1



LC-2



상기에서 얻어진 광학 보상 필름 A 내지 M의 각각에 대해 하기에 기재의 평가를 하였다.

# <<광학 이방층의 평균 틸트각 측정>>

자동 복굴절률계 KOBRA-21 ADH (오지 게이소꾸 기끼(주) 제품)를 사용하여 광학 보상 필름 및 광학 보상 필름에 이용한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체만의 리타데이션의 각도 의존성을 (-40° 내지 +40°의 범위, 측정은 10° 마다) 측정하였다. 광학 보상 필름은 광학 이방층의 최대 굴절률을 포함하는 방향 측정을 실시하였다. 광학 보상 필름 전체의 리타데이션의 각도 의존성에 대해 대응하는 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 각 각도 성분의 리타데이션의 차를 구하였다. 측정 각도에 의존하는 리타데이션의 최대치를 제공하는 관측 각도를 광학 이방층을 구성하는 액정성 화합물의 평균 틸트각으로 하였다. 본 실시예에서는 시료면에 대한 법선 방향(0°)으로부터 최대치를 제공하는 관측 각도가 비틀어져 있고 광학 이방층의 액정 분자가 기울어 있는 것을 확인하였다. 또한, 리타데이션 값의 최소치는 0이 아니기 때문에 액정 분자는 두께 방향에 관해서 각도가 변화하는 것을 확인하였다.

# <<광학 이방층의 배향막 측의 틸트각 측정>>

상기 실시예의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 대신 1.5 cm × 25 cm의 투명 유리 기판을 사용하여 배향막을 도설하고 동일하게 러빙 처리를 실시하였다. 동일한 러빙 처리가 끝나고 유리 기판을 2장 준비하여, 1장 위에 LC-1 또는 LC-2의 액정성 화합물과 5  $\mu\text{m}$ 의 구형 스페이서를 액정성 화합물의 등방성 온도 분위기하에서 배향막 위에 도설하였다. 서로 러빙 방향이 역방향 또한 대략 평행하게 되도록 또 1장의 러빙 처리가 끝나고 유리 기판을 액정과 접하도록 압착하여 두께가 균일하게 되도록 조절하여, 주위를 실리콘 수

지로 밀봉하여 경화시켰다.

여기서 대략 평행이란 2개의 축이 이루는 각도가  $\pm 2^\circ$  이내인 것을 의미한다. 이에 따라 액정성 화합물을 포함하는 유리 셀을 제작하였다. 상기 광학 보상 필름의 제작과 동일하게 제작한 유리 셀을 열 처리하였다. LC-1을 포함하는 유리 셀은 그대로 실온으로 방냉하였다. 한편, LC-2를 포함하는 유리 셀은 자외선 경화 후, 실온으로 방냉하였다.

상기와 동일하게 하여 리타데이션의 각도 의존성을 측정하여, 평균 틸트각은 광학 보상 필름에서 요구한 평균 틸트각보다도 표 4에 표시하는 시료에 대응하는 시료는 전부 높은 값으로  $50^\circ$  이상인 것을 확인하였다. 이것으로부터 광학 보상 필름을 구성하는 액정성 화합물의 두께 방향의 틸트각 변화는 배향막 측에 접하는 틸트각은 높고, 배향막과는 반대(공기 계면)측에서는 틸트각이 작거나 또는  $0^\circ$  인 것을 확인하였다. 이 결과를 기초로 도 6에 표시한 바와 같이 (24a, 24b)의 액정성 화합물의 틸트각 방향의 개념을 살펴보았다.

#### <<시야각 평가>>

NEC 제품 LA-1529 HM 형의 TFT-TN 액정 패널의 편광판을 박리시킨 후, 도 6에 기재의 구성에 준하여 (편광자 그 자체 대신 편광판을 이용한 구성이 된다) 제작한 광학 보상 필름을 구동용 액정 셀에 각도를 합쳐서 접합하고 박리시킨 편광판을 동일 각도로 재접합하였다. 각각의 시료에 대해서 퍼스널 컴퓨터로 모니터를 구동하여 백색/흑색 표시시의 콘트라스트비를 ELDIM 사의 Ez-Contrast를 이용하여 측정하고 상하 좌우에 대해서 콘트라스트가 10 이상을 표시하는 액정 패널의 법선 방향에서의 각도를 각각 측정하여 시야각으로 하였다.

광학 보상 필름 시료 M은 광학 이방축이 존재하지 않을 때의 결과이다. 얻어진 결과를 표 4에 표시한다.

[표 4]

광학 이방체	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
광학 이방축의 평균 틸트각( $^\circ$ )	30	27	30	27	27	27	30	30	30	30	30	30	-
시야각(상)( $^\circ$ )	48	51	45	52	45	43	53	47	49	48	52	53	24
시야각(하)( $^\circ$ )	65	69	65	72	62	63	73	69	73	70	73	75	47
시야각(좌)( $^\circ$ )	69	71	61	74	67	60	75	64	67	63	75	76	41
시야각(우)( $^\circ$ )	69	71	61	74	67	60	75	64	67	63	75	76	41
	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	본 발명	비 교 에

표 4에서 비교한 시료와 비교하여 본 발명의 광학 보상 필름은 액정 표시 장치의 시야각 특성을 현저히 개량할 수 있는 것을 알 수 있다.

#### <실시에 4>

실시에 3에 기재의 광학 보상 필름 시료 A의 제작에 있어서 플라즈마 처리를 하지 않고 그이외는 동일하게 하여 A'를 제작하였다. 광학 특성은 아주 동일하였다.

실시에 3의 J에서 유기산기 함유 중합체층을 설치하지 않고 그이외에는 동일하게 J'를 제작하였다. 광학 특성은 아주 동일하였다.

이들 시료에 관해 다음과 같은 밀착성 시험을 하였다.

JIS K 5400에 준거한 바둑판눈 시험을 하였다. 구체적으로는 도포면 위에 1 mm 간격으로 세로, 가로에 11개의 이음매를 넣고 1 mm 각의 바둑판눈을 100 개 만들었다. 이 위에 스카치테이프를 접착하여 90도 각도로 신속하게 박리하고 박리되지 않은 채 남은 바둑판눈의 수를 m으로 하여 m/100으로 표시하였다.

0:  $0 \leq m < 30$  밀착성이 높고 우수

$\Delta$ :  $31 \leq m < 50$  약간 박리되지만 실용상 문제가 없는 수준

x:  $51 \leq m < 100$  박리가 눈에 띄고 실용상 문제가 있음

시료 번호	A	A'	J	J'
	0	$\Delta$	0	$\Delta$

상기의 결과에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 플라즈마 처리를 실시하거나 또는 유기산기 함유 중합체층을 설치함으로써 본 발명의 광학 보상 필름(광학 이방체)의 밀착성이 현저히 향상된 것을 알 수 있다.



실시에 3의 다른 시료에서도 플라즈마 처리 또는 유기산기 함유 중합체층의 설치의 효과를 동일하게 비교한 결과 밀착성 향상이 인정되었다.

#### <실시에 5>

지지체 1의 제조에 있어서 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부 및 트리페닐포스페이트 3 질량부를 첨가하지 않은 것 이외에는 지지체 1과 동일하게 제조 방법 1에 따라 지지체 1'를 제작하였다. 이것에, 표 2의 광학 보상 필름 G와 동일한 층 구성을 갖는 광학 보상 필름 G'를 제작하였다. 광학 보상 필름 G와 G'를 1 m × 50 cm 크기로 재단하여 80℃, 90% RH 분위기하에서 50 시간 열화 시험을 하였다.

광학 보상 필름에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 면 내의 최대 굴절률을 제공하는 방향의 치수 변화를 상기 열화 처리 전후로 비교를 하였다.

$$\text{치수 변화(\%)} = (\text{열화 시험 후의 길이} / \text{열화 시험 전의 길이} - 1) \times 100$$

	광학 보상 필름 H	광학 보상 필름 H'
치수 변화	0.02 %	-0.5 %

상기 결과에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 가소제 첨가는 치수 변화를 경감시킬 수 있다. 특히 광학 특성이 중요한 액정 표시 장치에 광학 보상 필름을 사용하는 경우는 치수 변화에 의한 광학 특성의 변화가 작은 것이 바람직하다는 것은 분명하다.

실시에 3의 다른 시료에서도 동일하게 시료를 제작하여 평가했더니 모든 시료에서 치수 변화를 경감할 수 있었다.

#### <실시에 6>

이하의 방법에 의해 편광판 보호 필름을 제작하였다.

(수지 필름 1의 제작)

셀룰로오스아세테이트	100 질량부
에틸프타릴에틸글리코레이트	2 질량부
트리페닐포스페이트	8.5 질량부
메틸렌클로라이드	430 질량부
메탄올	90 질량부

초 미립자 실리카(에어로질 200: 일본 에어로질 (주) 제품) 0.01 질량부

상기 조성물을 밀폐용기에 투입하여 가압하에서 80℃로 보온하여 교반하면서 완전히 용해하여 도프 조성물을 얻었다. 다음으로 이 도프 조성물을 여과하여 냉각하고 35℃로 유지하여 스테인레스 밴드 상에 균일하게 유연하여 박리가 가능하게 될 때까지 용매를 증발시키고 스테인레스 밴드 상에서 박리하였다. 박리 후의 잔류 용매량 50 질량% 내지 5 질량%의 사이의 건조 구역 내에서 텐터에 의해 폭을 유지하면서 건조를 진행시키고 또한 다수의 롤로 반송시키면서 잔류 용매량 1 질량% 이하가 될 때까지 건조시켜 막 두께 80 μm의 필름을 얻었다.

#### <<편광판의 제작>>

두께 120 μm의 폴리비닐알콜 필름을 요오드 1 질량부, 붕산 4 질량부를 포함하는 수용액 100 질량부에 침전하여 50℃에서 4배로 연신하여 편광자를 제작하였다. 이 편광자 양면에 60℃에서 2몰/L의 수산화나트륨 수용액 중에 2분간 침전하고 세정한 후 100℃에서 10분간 건조한 80 μm의 상기 편광판 보호 필름을 완전 감화형 폴리비닐 알콜 5 % 수용액 접착제를 사용하여 접합시켜 편광판을 제작하였다.

실시에 3에서 제작한 각각의 광학 보상 필름과 상기 편광판을 편광판의 투과축에 대해 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 막 지지체의 면 내 최대 굴절률을 제공하는 방향과 대략 평행하게 되고 또한 광학 이방축이 편광판 보호 필름측이 되도록 아크릴계 접착제를 사용하여 접합하였다.

실시에 3에서 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 자외선 흡수제인 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 1 질량부를 대신하여 히드록시-4-벤질옥시벤조페논을 2 질량부 첨가하여 동일하게 광학 보상 필름을 제작하여 상기 편광판과 동일하게 접합하였다.

또한, 실시에 3에서 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 자외선 흡수제인 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 1 질량부를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 광학 보상 필름을 제작하여 상기 편광판과 동일하게 접합하였다.

이러한 광학 보상 필름을 접합한 편광판을 광학 보상 필름을 접합한 측으로부터 필름면의 법선 방향보다 크세논램라이프웨이더미터로 조도 7 만 룩스, 40℃에서 500시간 강제 열화를 행하였다. 이러한 광학 보상 필름을 접합한 편광판을 실시에 3과 동일한 구성이 되도록 액정 표시 장치에 설치하였다. 열화 시험 전에는 모든 시료에서 액정 표시 장치의 백색 표시 및 흑색 표시였다.

광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 막 지지체에 2-[5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일]-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀과 2-[2H-벤조트리아졸-2-일]-4,6-디-tert-펜틸 페놀을 포함하는 시료 및 2-히드록시-4-벤질옥시

벤조페논을 포함하는 시료는 열화 시험 후에도 흑백 표시에 변화는 인정되지 않았다. 또한 실시예 3과 동일한 시야각 특성을 표시하였다. 그러나, 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 자외선 흡수제를 포함하지 않은 시료는 열화 시험에 의해 흑백 표시가 약간 열화하고 특히 흑색 표시 시에 빛이 약간 누설되기 때문에 콘트라스트 저하가 인정되었다.

여기에서 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 막 지지체에 자외선 흡수제를 포함하는 것은 내구성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다는 것이 판명되었다.

#### <실시예 7>

실시예 6에서 제작한 편광자에 편광판 보호 필름을 접합한 편광판에 대해 액정 셀층이 되는 편광판 보호 필름을 실시예 3에서 제작한 광학 보상 필름 D, K, L 대신 편광판을 제작하였다. 즉 광학 보상 필름 D, K, L을 각각 2몰/L의 수산화 나트륨 수용액에 60℃에서 2분간 침전하고 세정한 후 100℃에서 10분간 건조하여 광학 보상 필름의 이방축을 갖는 축이 편광자축이 되도록 아크릴계 접착제를 사용하여 편광자 투과 축이 광학 보상 필름의 지지체의 최대 굴절률을 제공하는 방향과 일치하도록 접합하여 각각 편광판으로 하였다.

이러한 광학 보상 필름 D, L, M을 이용하여 제작한 편광판을 사용하여 실시예 3과 동일하게 하여 NEC 제품 LA-1529 HM의 TFT-TN 액정 패널의 편광판을 박리시킨 후 이를 대신하여 상기 광학 보상 필름 D, L, M을 이용하여 제작한 편광판을 광학 보상 필름과 액정 셀의 러빙 방향에 맞춰 조립하였다. 실시예 3 및 실시예 6과 동일하게 액정 표시 장치의 백색/흑색 표시 시의 콘트라스트비, 상하 좌우의 시야각에 대해 평가했다. 본 발명의 효과가 확인되었다.

#### <실시예 8>

##### <<셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 10 내지 18의 제조>>

하기의 제조방법 3을 사용하여 표 5 기재의 셀룰로오스 에스테르막 지지체 10 내지 13, 제조 방법 4를 사용하여 표 5 기재의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 14 내지 18을 각각 제조하였다.

##### (제조 방법 3)

표 5에 표시하는 셀룰로오스 수지(상세한 내용은 하기에 기재)를 100 질량부, 에틸프타릴글리코레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부를 1.2기압으로 조정하였다. 이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24시간 침전하여 도프 중의 거품을 뺐다.

또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 5 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈 (주) 제품) 및 AEROSIL R 972 V (일본 에어로질 (주) 제품)를 각각 1 질량부를 염화메틸렌 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하여 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다.

상기 도프 100 질량부에 대해 상기 자외선 흡수제 용액을 2 질량부 비율로 첨가하여 스택 믹서에 의해 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도프 온도 30℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 25℃의 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후, 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 100 질량%이었다.

계속해서 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시켜서 120℃에서 폭방향으로 1.21배, 유연 방향(길이 방향)으로 1.04배 연신하였다. 연신 종료 후, 일단 필름 온도를 80℃까지 냉각 후, 주축이 다른 롤러를 이용하여 130℃에서 길이 방향으로 1.01배 연신하였다. 롤러 반송하면서 130℃에서 10분간 건조시켜 막 두께 100 μm의 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다. 제조 방법 4에 의해 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품의 코어에 폭 1 m, 길이 1000 mm의 필름 롤 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250℃의 엠보스링을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

##### (제조 방법 4)

표 5에 표시하는 셀룰로오스 수지(상세한 내용은 하기에 기재)를 100 질량부, 에틸프타릴글리코레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60분간 45℃까지 올려 용해하였다. 용기 내부는 1.2기압이 되었다.

이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과 후, 24시간 정지하여 도프 중의 거품을 뺐다. 또한, 이와는 별도로 상기 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 3 질량부, 티누빈 326(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 3 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 케미컬즈(주)제품) 5 질량부를 염화메틸렌 90 질량부와 에탄올 10 질량부를 혼합하여 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다.

상기 도프 100 질량부에 대해 자외선 흡수제 용액을 2 질량부 비율로 첨가하여 스택 믹서에서 충분히 혼합한 후, 다이로부터 스테인레스 벨트 상에 도핑 온도 35℃로 유연하였다. 스테인레스 벨트 이면에서 35℃의 온도로 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1분간 건조한 후, 스테인레스 벨트 이면에 15℃의 냉수를 접촉시켜 15초간 유지한 후 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 70 질량%이었다.

또한 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹 양단을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시켜 120℃에서 폭방향으로 1.33배, 유연 방향(길이 방향)으로 1.00배 연

신하였다. 연신 종료 후 일단, 필름 온도를 80℃까지 냉각한 후 주속이 다른 롤러를 사용하여 130℃에서 길이 방향으로 1.01배 연신하였다. 또한, 롤러 반송하면서 130℃에서 10분간 건조시키고 막 두께 80 ㎛의 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다.

이 셀룰로오스 에스테르 필름은 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 상에 테이퍼 장력법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 270℃의 엠보스링을 대고 10 ㎛의 두께의 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하였다.

상기 기재의 제조 방법 3 및 4의 각각에 이용한 셀 룰 수지의 상세를 아래에 표시한다.

셀룰로오스 수지 11: 아세틸기 치환도 2.65의 셀룰로오스아세테이트 (수평균 분자량 170000)

셀룰로오스 수지 12: 아세틸기 치환도 2.92의 셀룰로오스아세테이트 (수평균 분자량 200000)과 아세틸기 치환도 2.45의 셀룰로오스아세테이트 (수평균 분자량 100000)을 혼합하고 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.65가 되도록 조정하였다.

셀룰로오스 수지 13: 아세틸기 치환도 2.51의 셀룰로오스아세테이트 (수평균 분자량 150000)과 아세틸기 치환도 2.86의 셀룰로오스아세테이트 (수평균 분자량 180000)을 혼합하고 혼합 후의 평균 아세틸기 치환도가 2.65가 되도록 조정하였다.

셀룰로오스 수지 14: 아세틸기 치환도 2.10, 프로피오닐기 치환도 0.80 (수평균 분자량 120000)

셀룰로오스 수지 15: 아세틸기 치환도 1.80, 프로피오닐기 치환도 0.90 (수평균 분자량 120000)

셀룰로오스 에스테르 수지의 수평균 분자량 측정은 실시예 3 기재와 동일하게 실시하였다. 또한, 얻어진 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 10 내지 18의 각각에 대해 면 내 방향의 리타데이션치( $R_o$  (nm), 두께 방향의 리타데이션 값  $R_t$  (nm),  $R_t/R_o$ ) 측정을 자동 복굴절계 KOBRA-21 ADH (오지 게이소꾸 기끼(주) 제품)를 사용하여, 23℃, 55% RH환경 하에서 파장 590 nm에 있어서 리타데이션 각도 특성치를 얻었다.

상기의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 10 내지 18의 특성을 표 5에 표시한다.

[표 5]

셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 번호	수지	제조 방법	막 두께 (㎛)	$R_o$ (nm)	$R_t$ (nm)	$R_t/R_o$
12	11	제조 방법 3	100	67.3	70.8	1.05
13	12	제조 방법 3	100	66.3	72.8	1.10
14	13	제조 방법 3	100	71.4	64.7	0.91
15	14	제조 방법 3	100	70.4	74.2	1.05
17	11	제조 방법 4	80	54.6	50.3	0.92
18	12	제조 방법 4	80	54.1	58.2	1.08
19	13	제조 방법 4	80	59.5	52.0	0.87
20	14	제조 방법 4	80	62.6	70.1	1.12
21	15	제조 방법 4	80	64.4	71.6	1.11

이러한 필름의 면 내의 최대 굴절을 방향은 제조 방법 4 내지 6에서의 유연 방향으로 거의 직교(대략 직교라고도 함)하고 있고, 유연방향으로 대해 전부  $\pm 1^\circ$  이내였다.

#### <<광학 보상 필름 AA의 제작>>

표 6에 표시한 바와 같이 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 12에 후술하는 플라즈마 처리를 실시한 뒤 후술하는 용출 블록층 2, 배향층 2, 광학 이방층 (LC-2)을 차례로 장착 도포(도포 길이 200 m, 도포 폭 0.97 m)하여 적층하고 광학 보상 필름 시료 AA를 제작하였다. 각각의 공정은 실시예 3의 공정과 동일하고 장착 롤을 반송시켜 연속적으로 처리되어 롤 상에 권취함으로써 1개의 층을 설치하였다. 이 공정을 차례로 적층하는 것으로 표 5 구성의 광학 보상 필름을 얻었다.

#### <<광학 보상 필름 시료 BB 내지 MM의 제작>>

광학 보상 필름 시료 AA의 제작에 있어서 표 6에 표시한 바와 같은 구성을 사용하는 이외는 동일하게 하여 광학 보상 필름 시료 BB 내지 MM을 각각 표 6에 표시한 바와 같이 제작하였다.

광학 보상 필름 시료의 제작에 앞서 사용한 플라즈마 처리, 유기산기 함유 중합체층의 도설, 용출 블록층 1 또는 2의 제작, 배향층 1 또는 2의 도설, 액정층 1 또는 2의 도설 등에 관해서는 실시예 3과 동일하게 하여 상술한 바와 같이 장착도포하여 설치하였다. 각각의 시료의 도포 길이도포 길이, 도포 폭은 지지체 폭 1 m에 대해 0.97 m로 도설을 하여 실시예 3과 같은 처리를 하였다. 배향층 1 및 2의 러빙 처리 방향은 러빙 롤을 사용하여 지지체의 유연 방향과 일치시킨 회전으로 인해 필름을 반송시키면서 하였다.

상기에서 얻어진 광학 보상 필름 AA 내지 MM 각각에 대해 광학 이방층의 평균 틸트각 측정, 광학 이방층의 배향각 측의 틸트각 측정은 실시예 3과 동일하게 하였다. 또한, 시야각 평가는 실시예 3과 동일하게 해서 각각의 시료 결과를 표 7에 표시한다. 단지 광학 보상 필름 시료 MM은 광학 이방층이 존재하지 않을 때의



결과이다. 얻어진 결과를 표 7에 표시한다.

[표 6]

광학 보상 필름		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
광학 이방층	액정층 2	0	-	0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-
	액정층 1	-	0	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
광배향층	배향층 2	0	-	0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-
	배향층 1	-	0	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
용출 블록층	2	0	-	-	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-
	1	-	-	-	-	0	-	0	0	0	-	0	0	-
유기산 중합체층		-	0	0	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-
플라즈마 처리		0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
셀룰로오스 에스테르 필름 지지체		12	13	14	15	12	14	15	17	18	19	20	21	-
0:사용, -:비사용														

[표 7]

광학 보상 필름	AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
광학 이방층의 평균 틸트각	30	27	30	27	27	27	30	30	30	30	30	30	-
시아각(상)	49	52	47	53	46	44	54	46	48	47	51	52	24
시아각(하)	68	71	66	73	64	65	74	68	72	79	72	73	47
시아각(좌)	70	72	63	75	69	62	76	63	66	62	73	74	41
시아각(우)	70	72	63	75	69	62	76	63	66	62	73	74	41
	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	본 발 명	비 교 예

표 7에서 비교 시료와 비교해서 본 발명의 광학 보상 필름(광학 이방체)는 액정 표시 장치의 시야각 특성을 현저하게 개량할 수 있는 것을 알 수 있다.

<실시에 9>

실시에 8에 기재의 광학 보상 필름(광학 이방체)시료 AA의 제작에서 플라즈마 처리를 하지 않고 그 이외는 동일하게 하여 AA'를 제작하였다. 광학 특성은 아주 동일하였다.

실시에 8의 JJ에서 유기산기 함유 중합체층을 설치하지 않고 그이외는 동일하게 JJ'를 제작하였다. 광학 특성은 아주 동일하였다.

이 시료에 대해서 이하의 밀착성 시험을 하였다.

JIS K 5400에 준거한 바둑판눈 시험을 하였다. 구체적으로는 도포면 상에 1 mm 간격으로 세로, 가로로 11개의 자국을 내어 1 mm 각의 바둑판눈을 100개 만들었다. 이 위에 스카치테이프를 접착하여 90도 각도로 신속히 박리하고 박리되지 않고 남은 바둑판눈의 수를 m으로 하여 m/100로 해서 표시하였다.

0:  $0 \leq m < 30$  밀착성이 높고 우수

△:  $31 \leq m < 50$  약간 박리되지만 실용상 문제가 없는 수준

×:  $51 \leq m < 100$  박리가 눈에 띄고 실용상 문제가 있음

시료 번호	AA	AA'	JJ	JJ'
	0	△	0	△

상기의 결과에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체 상에 플라즈마 처리를 실시하거나 또는 유기산기 함유 중합체층을 설치함으로써 본 발명의 광학 보상 필름(광학 이방체)의 밀착성이 현저하게 향상되었다는 것을

알 수 있다.

실시에 8의 다른 시료에서도 플라즈마 처리 또는 산기 함유 중합체층의 설치효과를 동일하게 비교를 했더니, 밀착성 향상이 인정되었다.

#### <실시에 10>

지지체 12의 제조에서 에틸프타릴에틸글리코레이트 5 질량부 및 트리페닐포스페이트 3 질량부를 첨가하지 않은 것 이외는 지지체 12와 동일하게 제조 방법 4에 따라 지지체 12'을 제작하였다. 이에, 표 5의 광학 보상 필름 GG와 동일한 층 구성을 갖는 광학 보상 필름 GG를 제작하였다. 광학 보상 필름 GG와 GG'를 1 m × 50 cm 사이즈로 재단하여 80 °C, 90% RH 분위기하에서 50시간 열화 시험을 하였다.

광학 보상 필름에서의 셀룰로오스 에스테르 막 지지체의 면 내의 최대 굴절률을 제공하는 방향의 치수 변화를 상기 열화 처리 전후로 비교를 하였다.

치수 변화(%) = (열화 시험 후의 길이/열화 시험 전의 길이 - 1) × 100

	광학 보상 필름 GG	광학 보상 필름 GG
치수 변화	0.02 %	-0.6 %

상기 결과에서 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에의 가소제 첨가는 치수 변화를 경감할 수 있다. 특히 광학 특성이 중요한 액정 표시 장치에 광학 보상 필름을 사용하는 경우는 치수 변화에 의한 광학 특성의 변화가 작은 것이 바람직하다는 것은 분명하다.

실시에 8의 다른 시료에서도 동일하게 시료를 제작하여 평가했더니 모든 시료에서 치수 변화를 경감할 수 있었다.

#### <실시에 11>

실시에 8과 동일하게 편광판 보호 필름을 제작하였다. 이 때 사용한 보호 필름은 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤상에 테이퍼 장력법으로 권취함으로써 이것을 편광판 보호 필름으로 하였다.

#### <<편광판의 제작>>

두께 120 μm에 폴리비닐 알콜 필름을 실시에 6과 동일하게 처리를 하여 장척상의 편광판 롤을 800 m 제작하였다.

실시에 8에서 제작한 각각의 광학 보상 필름의 80 m의 롤을 실시에 6과 동일한 방법으로 장척상의 편광판 롤의 한쪽으로 반송하면서 연속적으로 접합하였다. 이 때, 편광판의 투과 축은 롤의 반송 방향에 대해 롤 필름 면 내에서 직교하고 있었다. 이 편광판 롤의 투과 축에 대해 접합한 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 면 내 최대 굴절률을 제공하는 방향이란, 거의 평행이 되며 광학 이방축이 편광판 보호 필름축이 되도록 아크릴계 접착제를 사용하여 연속적으로 장척 접합하였다.

실시에 8에서 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 자외선 흡수제인 티누빈 326(시바 스페셜리티 (주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 (주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 (주) 제품) 1 질량부 대신 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논을 2 질량부 첨가하여 동일하게 광학 보상 필름을 제작하여 상기 편광판과 동일하게 접합하였다.

또한, 실시에 8에서 제작한 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체의 자외선 흡수제인 티누빈 326(시바 스페셜리티 (주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 (주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 (주) 제품) 1 질량부를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일하게 광학 보상 필름을 제작하여 상기 편광판과 동일하게 접합하였다.

이러한 광학 보상 필름을 접합한 편광판을 재단하여 광학 보상 필름을 접합한 측에서 필름면의 법선 방향 보다 크세논 쿨라이프 웨더미터에서 조도 7만 룩스, 40°C에서 500 시간 강제 열화를 하였다. 이러한 광학 보상 필름을 접합한 편광판을 실시에 8과 동일한 구성이 되도록 액정 표시 장치에 설치하였다. 열화 시험 전에는 모든 시료에서 액정 표시 장치가 백색 표시 및 흑색 표시였다.

광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 2-[5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일]-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀과 2-[2H-벤조트리아졸-2-일]-4,6-디-tert-펜틸페놀을 포함하는 시료 및 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논을 포함하는 시료는 열화 시험 후에도 흑백 표시로의 변화는 인정되지 않았다. 또한, 실시에 8과 동일한 시야각 특성을 표시하였다. 그러나, 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 자외선 흡수제를 포함하지 않은 시료는 열화 시험에 의해 흑백 표시가 약간 열화하고 특히 흑색 표시 시에 빛이 약간 누설되기 때문에 콘트라스트 저하가 인정되었다.

여기서 광학 보상 필름의 셀룰로오스 에스테르 필름 지지체에 자외선 흡수제를 포함하는 것은 내구성 향상이라는 점에서 보다 바람직하다는 것이 판명되었다.

#### <실시에 12>

실시에 11에서 제작한 편광판에 편광판 보호 필름을 접합한 편광판 롤에서 액정 셀층이 되는 편광판 보호 필름을 실시에 8에서 제작한 광학 보상 필름 DD, KK, LL 대신 편광판을 실시에 11과 동일하게 제작하였다. 즉, 광학 보상 필름 DD, KK, LL을 각각 2몰/L의 수산화나트륨 수용액에 60°C에서 2 분간 침전하여 세정한 후 100°C에서 10 분간 건조하고 광학 보상 필름의 광학 이방축을 갖는 축이 편광자축이 되도록 아크릴계 접착제를 이용하여 편광자 투과축이 광학 보상 필름의 지지체의 최대 굴절률을 제공하는 방향과 일치하도록 접합하여 각각 편광판으로 하였다.

이들의 광학 보상 필름 DD, KK, LL을 이용하여 제작한 편광판을 사용하여 실시예 8과 동일하게 하고 NEC 제품 LA-1529 HM의 TFT-TN 액정 패널의 편광판을 박리시킨 후 이것을 대신하여 상기 광학 보상 필름 DD, KK, LL을 이용하여 제작한 편광판을 광학 보상 필름과 액정 셀의 러빙 방향에 맞춰서 조합하였다. 실시예 8 및 실시예 11과 동일하게 액정 표시 장치의 백색/흑색 표시시의 콘트라스트비, 상하 좌우의 시야각에 대해 평가했더니 본 발명의 효과가 확인되었다.

#### <실시예 13>

내열성 폴리이미드 필름상에 선예버 5291 (닛산 가가꾸사 제품)를 건조막 두께가 0.1  $\mu\text{m}$ 이 되게 도포하였다. 이것을 110°C에서 3 시간 건조시킨 후 러빙 처리를 하여 배향막을 얻었다. 이어서 실시예 3에서의 배향층 1 및 액정층 1을 동일한 처리에 의해서 설치하였다.

계속해서 자외선 경화형 접착제를 이 액정층 상에 도포한 후 본 발명의 지지체 1의 x 방향에 대해 액정층 1의 최대 굴절률 방향을 폴리이미드 필름 면에 투영한 방향이 직교한 방향으로 라미네이트하여 고압 수은 등의 빛을 조사하여 접착제를 경화시킨 후, 폴리이미드 필름을 박리하여 제거하고 광학 보상 필름 P를 제작하였다. 이 때 액정층은 접착제를 통해 본 발명의 지지체 상에 형성되어 있다. 접착층은 광학적으로는 등방성이었다.

실시예 3과 동일하게 도 6의 구성에서 본 발명의 광학 보상 필름 P를 설치하였다. 광학 이방층의 평균 경사각은 실시예 3과 동일한 방법으로 측정하여, 광학 보상 필름 A와 동일하였다. 다만, 광학 이방층중의 액정성 화합물 경사 각도는 도 6의 광학 이방층에 대해 반대의 구성이 된다. 이것은 상기 방법에 따라 라미네이트했기 때문이다. 따라서 도 6의 (24a)는 광학 이방층중의 배향층 측에 경사각이 높고 두께 방향에 대해 경사각이 감소하는 구성이지만 광학 보상 필름 P는 이것과는 반대로 배향층측의 경사각이 낮고 두께 방향에 대해 증가한다.

광학 보상 필름 P를 실시예 3과 동일하게 평가를 행하여, 광학 보상 필름 A 와 동일한 효과를 인정받았다.

이에 따라 배향층의 재료나 액정 재료의 변경에 의해 광학 보상 필름 P의 구성을 실시예 3과 같이 직접 본 발명의 지지체에 도설하여 얻는 것도 본 발명을 포함하는 것을 표시하고 있고 도설 방법은 본 발명의 실시예에 한정되지 않는다.

#### <실시예 14>

##### (제조 방법 5)

상술한 셀룰로오스 수지 11를 100 질량부, 에틸프타릴에틸글리콜레이트 5 질량부, 트리페닐포스페이트 3 질량부, 염화메틸렌 290 질량부, 에탄올 60 질량부를 밀폐 용기에 넣고 혼합물을 천천히 교반하면서 서서히 승온하여 60 분간 45°C까지 올려 용해하였다. 용기 내부를 1.2 기압으로 조정하였다. 이 도프를 아즈미 필터 (주) 제품의 아즈미 여과지 No.244를 사용하여 여과한 후, 24 시간 정치하여 도프 중의 거품을 뺐다.

또한, 이것과는 별도로 상기 셀룰로오스 수지 11의 질량부, 티누빈 326 (시바 스페셜리티 (주) 제품) 6 질량부, 티누빈 109(시바 스페셜리티 (주) 제품) 4 질량부, 티누빈 171(시바 스페셜리티 (주) 제품) 및 AEROSIL R972V(일본 에어로질 (주) 제품)를 각각 1 질량부를 염화메틸렌 94 질량부와 에탄올 8 질량부를 혼합하고 교반 용해하여 자외선 흡수제 용액을 조제하였다. 상기 도프 100 질량부에 대해 상기 자외선 흡수제 용액을 2 질량부의 비율로 첨가하여, 스태틱 믹서에 의해 충분히 혼합한 후 다이로부터 스테인레스 벨트상에 도핑 온도 30°C로 유연하였다. 스테인레스 벨트의 이면에서 25°C 온도의 온수를 접촉시켜 온도 제어된 스테인레스 벨트 상에서 1 분간 건조한 후, 스테인레스 벨트의 이면에, 15°C의 냉수를 접촉시켜 15 초간 유지한 후 스테인레스 벨트로부터 박리하였다. 박리시 웹 중의 잔류 용매량은 100 질량%이었다.

계속해서 동시 이축 연신 텐터를 이용하여 박리시킨 웹의 양끝을 클립으로 붙잡고 클립 간격을 폭 방향과 유연 방향(길이 방향)으로 동시에 변화시킴으로써 120°C에서 폭방향으로 1.1배, 유연 방향(길이 방향)으로 1.1배 연신하였다. 또한 롤러 반송하면서 130°C에서 10 분간 건조시켜 셀룰로오스 에스테르 필름을 얻었다. 이것을 코어 직경 200 mm의 유리 섬유 강화 수지 제품 코어에 폭 1 m, 길이 1000 m의 필름 롤 상에 테이퍼 텐션법으로 권취하였다. 이 때, 필름 단부에 온도 250°C의 엠보싱을 대고 두께 가공을 실시하여 필름끼리의 밀착을 방지하고 지지체 23를 제작하였다. 이 때의 광학 특성은  $R_o = 4 \text{ nm}$ ,  $R_t = 95 \text{ nm}$ 이었다.

이 지지체 12의 롤 필름을 길이 15 m 또한 140°C 열 처리 구역 내에서 텐터 연신법에 의해 폭 방향으로 1.2배 연신하고 또한 반송 방향으로 1.02배 연신하였다. 이 때의 반송 속도는 1 m/초이다. 열 처리 구역 보다 밖으로 반송된 필름을 80°C에서 5 분간 처리한 후 실온으로 방냉하면서 필름을 감고 지지체 12'를 제작하였다.

이 때의 광학 특성은  $R_o = 65 \text{ nm}$ ,  $R_t = 70.1 \text{ nm}$ , 막 두께 95 nm이었다. 또한, x 방향은 상기 연신한 폭 방향으로 일치하였다.

이 지지체 12' 상에 실시예 3의 광학 보상 필름 A와 동일하게 광학 보상 필름 Q를 제작하여, 실시예 3의 비교에 대해 본 발명의 효과를 인정받았다.

#### <실시예15>

##### (제조 방법 6)

제조 방법 5의 지지체 23과 동일하게 지지체 24를 제작하였다.

이 지지체 24의 롤 필름에서 메틸렌클로라이드욕(1.5 m $\times$  0.5 m $\times$  1.5 m)을 설치하고 스테인레스 롤( $\Phi = 100 \text{ mm}$ , 길이 1.3 m)에 지지체 24의 롤 필름을 권취하고 메틸렌클로라이드가 깊게 도포되도록 스테인레스



롤을 이동시켰다. 깊게 도포된 롤 필름은 건조하면서 실시예 12와 동일하게 열 처리 구역에 반송한다. 열 처리 구역 입구에서 롤 필름의 메틸렌클로라이드 용매량은 롤 필름의 건조 질량에 대해 70 질량%이었다. 50℃ 열 처리 구역에서 텐터 연신법에 의해 폭 방향으로 1.35배 연신하고 또한 반송 방향으로 1.02배 연신하였다. 이 때의 반송 속도는 1 m/초이다. 열 처리 구역보다 밖으로 반송된 필름을 80℃에서 5 분간 처리한 후 실온으로 방냉하면서 필름을 권취해서 지지체 24'를 제작하였다.

이 때의 광학 특성은  $R_o = 61 \text{ nm}$ ,  $R_t = 68.5 \text{ nm}$ , 막 두께 98 nm이었다. 또한, x 방향은 상기 연신한 폭 방향에 일치하였다.

이 지지체 24' 상에 실시예 3의 광학 보상 필름 A와 같이 광학 보상 필름 R를 제작하여, 실시예 3의 비교에 대해 본 발명에 기재한 효과가 인정되었다.

#### 발명의 효과

본 발명에 의해 TN-TFT 등의 TN형 LCD의 시야각 특성 즉, 경사 방향에서 본 경우, 화면의 콘트라스트, 착색, 명암의 반전 현상을 간편하게 개선할 수 있는 광학 보상 필름의 제공으로서, 상기 광학 보상 필름을 사용하여 간단한 구성으로 현저하게 시야각이 개선되는 편광판 및 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

지지체 및 광학 이방층을 포함하며, 상기 광학 이방층은 액정성 화합물의 배향을 고정화한 층이고, 상기 지지체는 광학적으로 이축성의 셀룰로오스 에스테르 필름인 광학 보상 필름.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지지체의 면 내 방향의 리타레이션 값 ( $R_o$ )이 41 내지 95 nm이고, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 4.0이며, 동시에  $n_x > n_y > n_z$ 이고,  $R_o = (n_x - n_y) \times d$ ,  $R_t = (n_x + n_y) / 2 - n_z \times d$  (단,  $n_x$ : 상기 지지체의 면 내에서의 최대 굴절률 방향인 x 방향의 굴절률,  $n_y$ : x 방향에 수직인 상기 지지체면 내 방향인 y 방향의 굴절률,  $n_z$ : 두께 방향에서의 상기 지지체의 굴절률, d: 상기 지지체의 두께 (nm))인 광학 보상 필름.

##### 청구항 3

제2항에 있어서, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 3.0인 광학 보상 필름.

##### 청구항 4

제3항에 있어서, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 0.8 내지 1.4인 광학 보상 필름.

##### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 지지체의 유연(流涎) 방향의 굴절률이 지지체면 내의 굴절률에 있어서 최대인 광학 보상 필름.

##### 청구항 6

제3항에 있어서, 두께 방향의 리타레이션 값 ( $R_t$ )과  $R_o$ 의 비 ( $R_t/R_o$ )가 1.5 내지 3.0인 광학 보상 필름.

##### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 지지체의 유연 방향과 수직인 방향의 굴절률이 지지체면 내의 굴절률에 있어서 최대인 광학 보상 필름.

##### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물을 배향시키기 위한 배향층을 포함하는 광학 보상 필름.

##### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 배향층이 상기 지지체 표면을 러빙 처리한 것인 광학 보상 필름.

##### 청구항 10

제8항에 있어서, 상기 배향층이 광배향층인 광학 보상 필름.

##### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층이 단층인 광학 보상 필름.

##### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 막대형 액정성 화합물이고, 상기 광학 이방층의 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각의 평균치가 0° 초과 80° 미만인 광학 보상 필름.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  의 범위이고, 상기 지지체의 두께 방향으로 연속적 또는 단계적으로 변화하는 광학 보상 필름.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 광학 이방층의 막대형 액정성 화합물 중, 상기 지지체에 가장 가까운 막대형 액정성 화합물이 상기 지지체에 가장 먼 막대형 액정성 화합물에 비해, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이 보다 큰 광학 보상 필름.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 막대형 액정성 화합물이고, 상기 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 상기 지지체면 내에서의 투영 방향이 지지체의 굴절률이 최대치가 되는 방향에 대하여 직교 또는 대략 직교되어 있는 광학 보상 필름.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 광학 이방층의 액정성 화합물이 광학적으로 양의 일축성 막대형 액정성 화합물인 광학 보상 필름.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 광학 이방층의 면 내 리타레이션 값이 10 내지 300 nm이고, 광학 이방층의 두께 방향의 리타레이션 값이 15 내지 300 nm인 광학 보상 필름.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 지지체와 광학 이방층 사이에 용출 블록층을 갖는 광학 보상 필름.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름이 아세틸기의 치환도가 2.5 내지 2.86인 셀룰로오스 에스테르 수지를 갖는 광학 보상 필름.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르 필름이 이하의 조건식을 충족하는 셀룰로오스 에스테르 수지를 갖는 광학 보상 필름.

$$2.0 \leq (A+B) \leq 3.0$$

$$A < 2.4$$

A: 상기 셀룰로오스 에스테르 수지의 아세틸기의 치환도

B: 상기 셀룰로오스 에스테르 수지의 프로피오닐기의 치환도

청구항 21

편광자 및 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 포함하는 편광판.

청구항 22

제1 편광판, 액정 셀, 및 상기 제1 편광판 및 상기 액정 셀보다 뷰어 (viewer) 측에 설치된 제2 편광판을 포함하고, 상기 제1 편광판과 상기 액정 셀 사이 내지 상기 제2 편광판과 상기 액정 셀 사이에 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 액정 표시 장치.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 제1 편광판과 상기 액정 셀 사이 내지 상기 제2 편광판과 상기 액정 셀 사이 중 어느 한쪽에만 제1항에 기재된 광학 보상 필름을 갖는 액정 표시 장치.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 지지체가 상기 액정 셀측을 향하도록 광학 보상 필름이 설치되는 액정 표시 장치.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 액정 셀의 광학 보상 필름에 가까운 측의 무작위 방향과, 상기 지지체의 굴절률이 최대치가 되는 방향이 직교 또는 대략 직교되어 있는 액정 표시 장치.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 액정 셀의 광학 보상 필름에 가까운 측의 무작위 방향과, 상기 광학 보상 필름의 무작위 방향이 동일하거나 대략 동일한 액정 표시 장치.

청구항 27

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축이 단축인 액정 표시 장치.

청구항 28

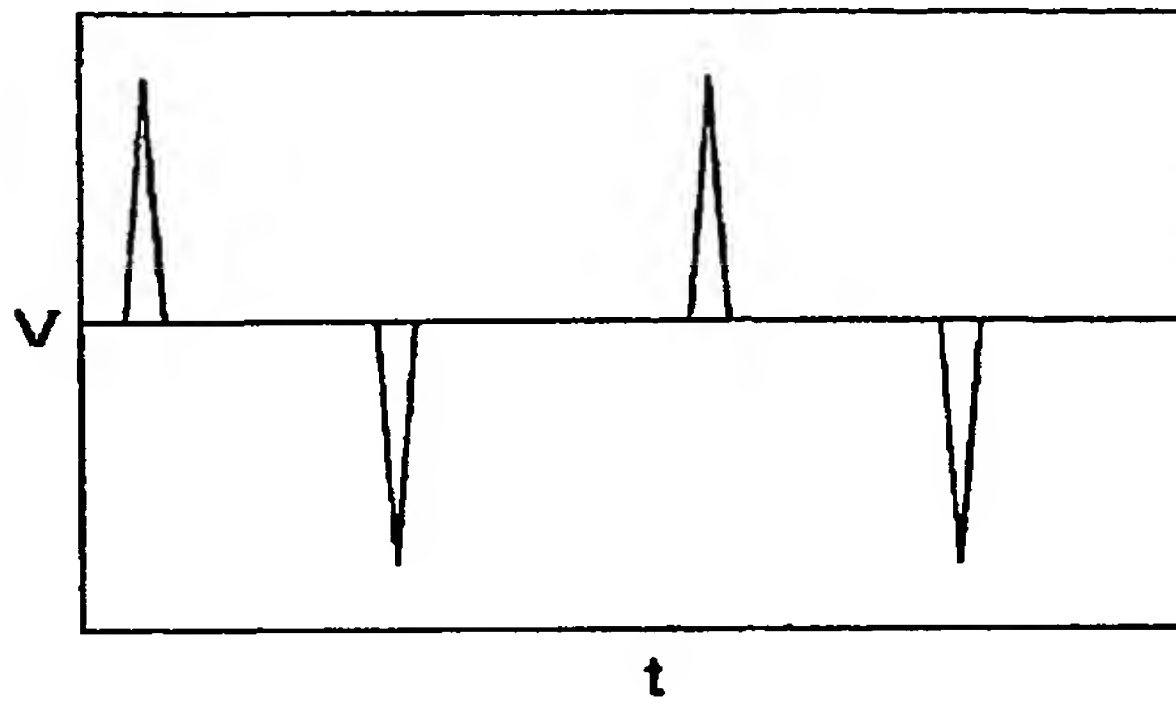
제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축의 상기 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이  $0^\circ$  내지  $90^\circ$  의 범위이고, 상기 지지체의 두께 방향으로 연속적 또는 단계적으로 변화하며, 상기 지지체에 가장 가까운 막대형 액정성 화합물이 상기 지지체에 가장 먼 막대형 액정성 화합물에 비해, 막대형 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향과 상기 지지체면이 이루는 각이 보다 큰 액정 표시 장치.

청구항 29

제22항에 있어서, 상기 광학 보상 필름의 광학 이방축의 상기 액정성 화합물의 굴절률이 최대치가 되는 방향의 상기 지지체면 내에서의 투영 방향이 상기 지지체 굴절률이 최대치가 되는 방향에 대하여 직교 또는 대략 직교되어 있는 액정 표시 장치.

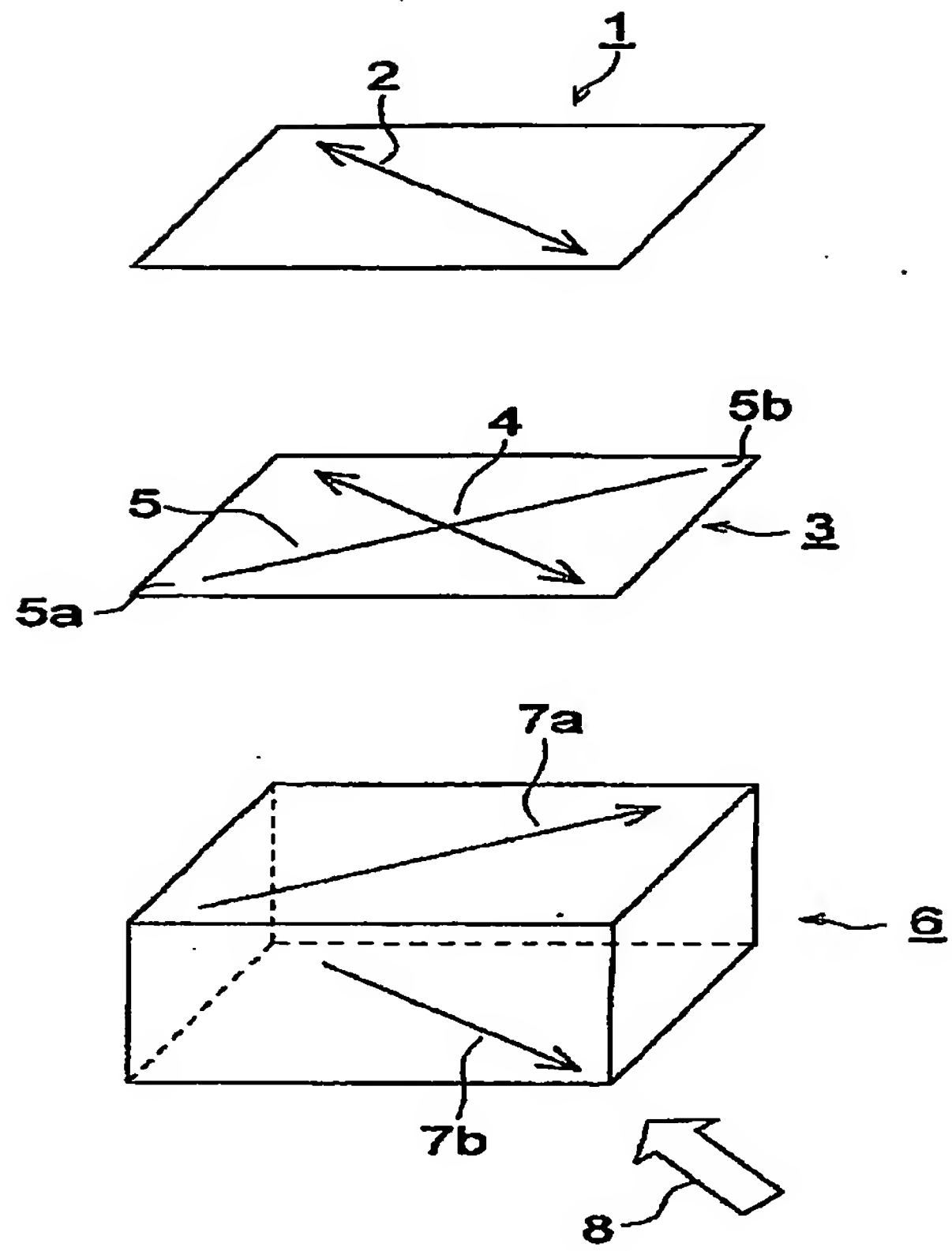
도면

도면1

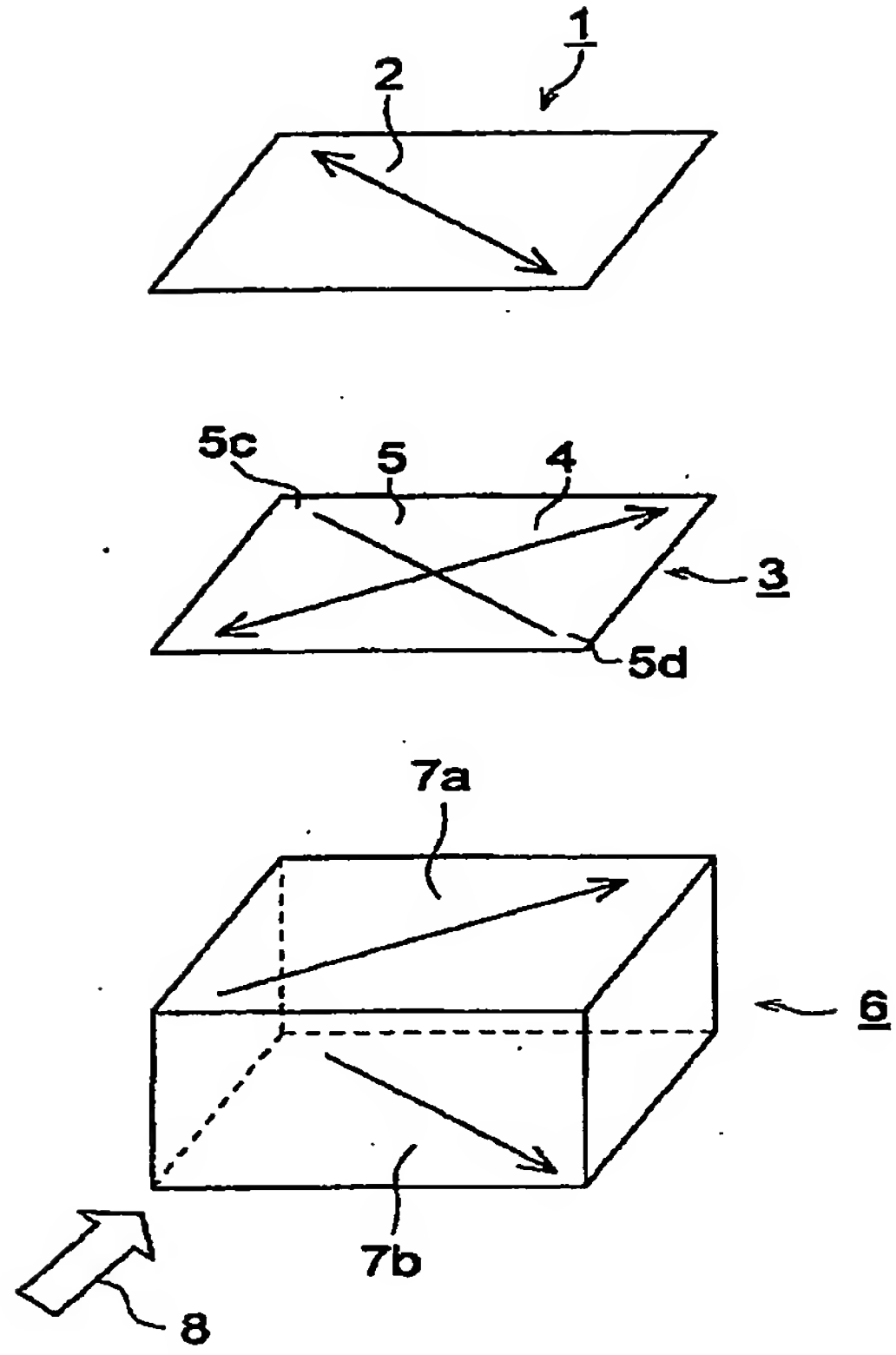




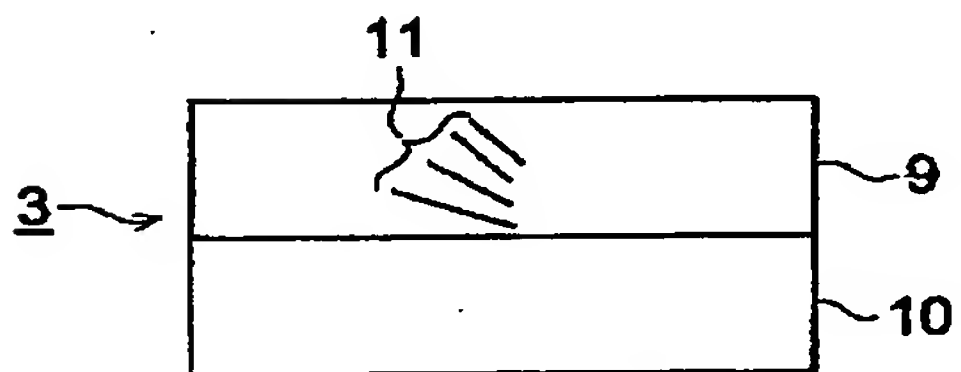
도면2



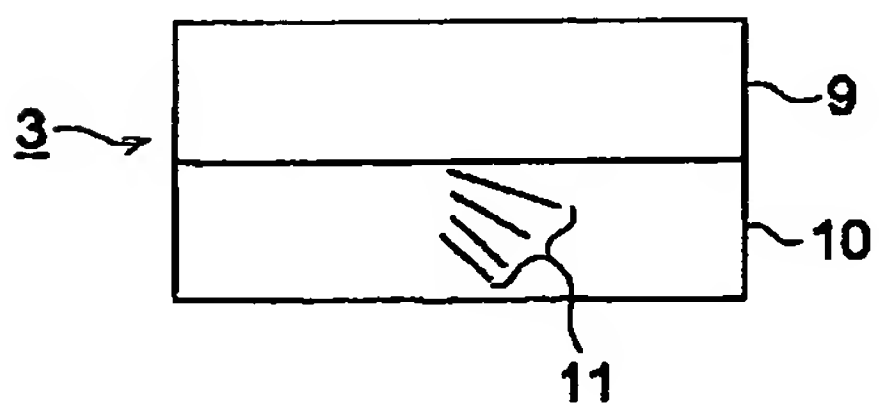
도면3



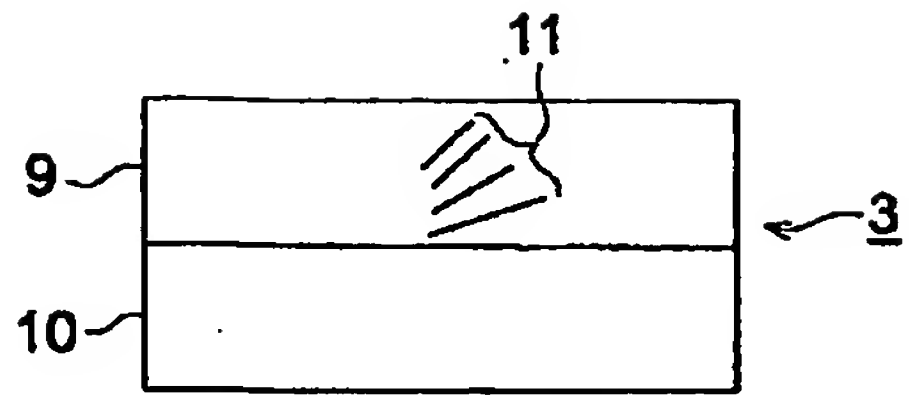
도면4a



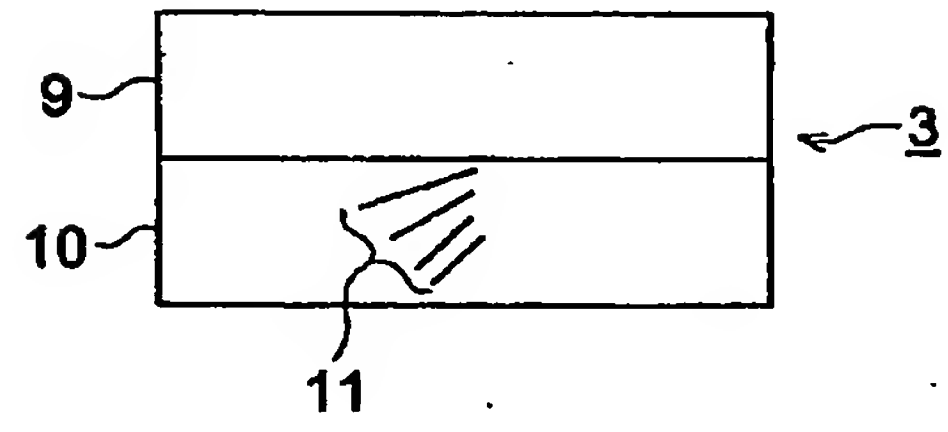
도면4b



도면5a

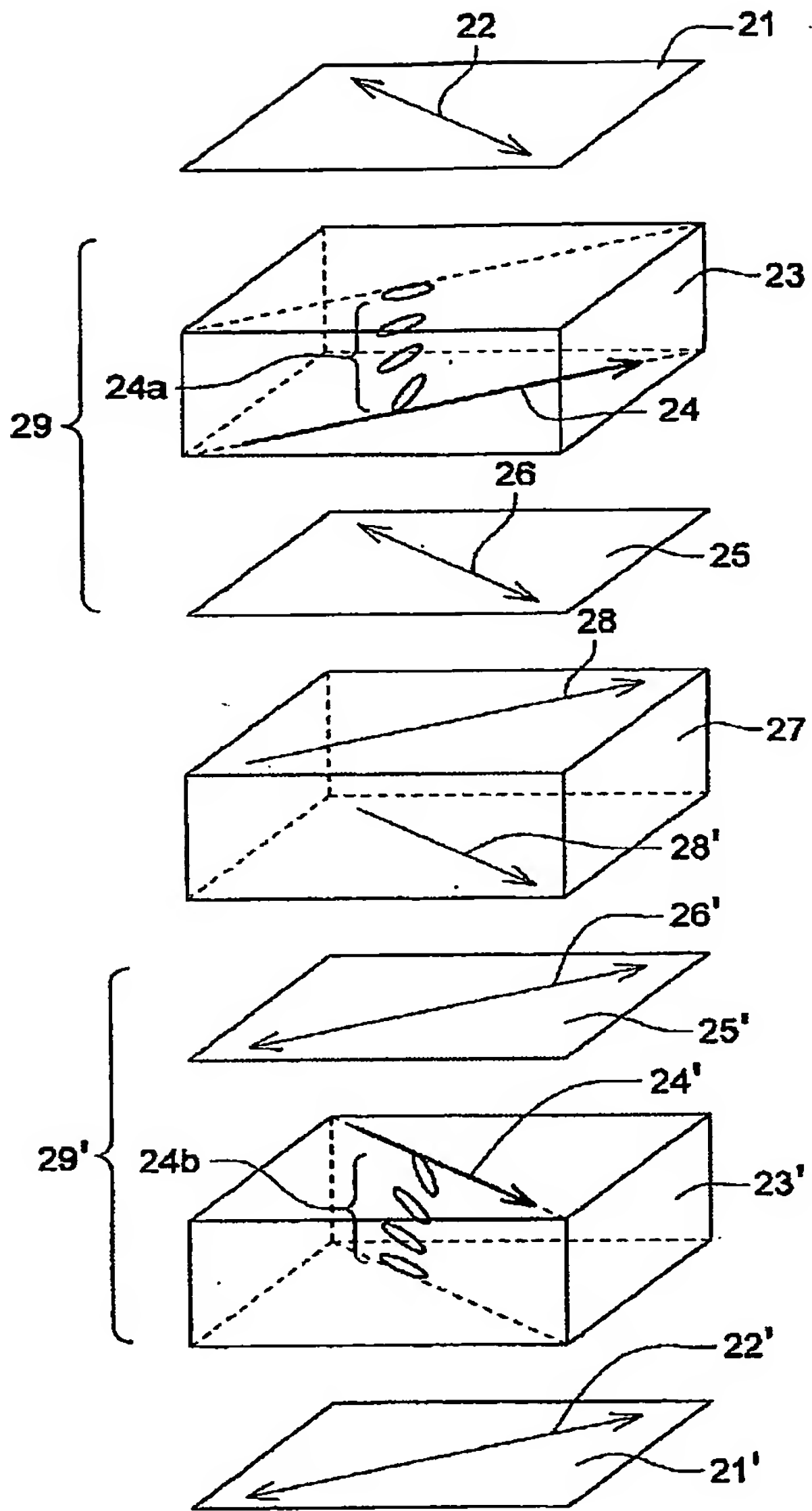


도면5b

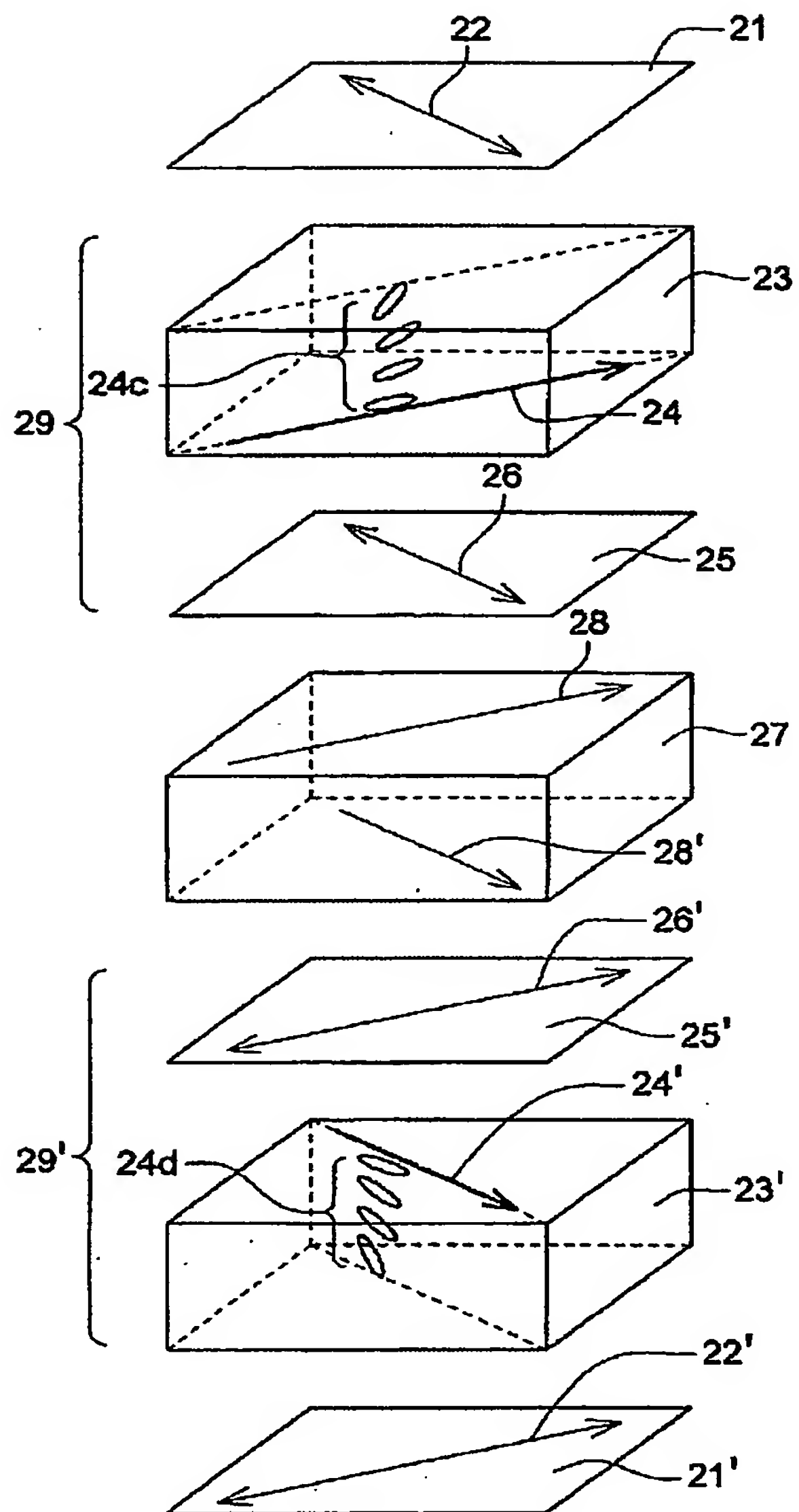




도면6



도면7



도면8

